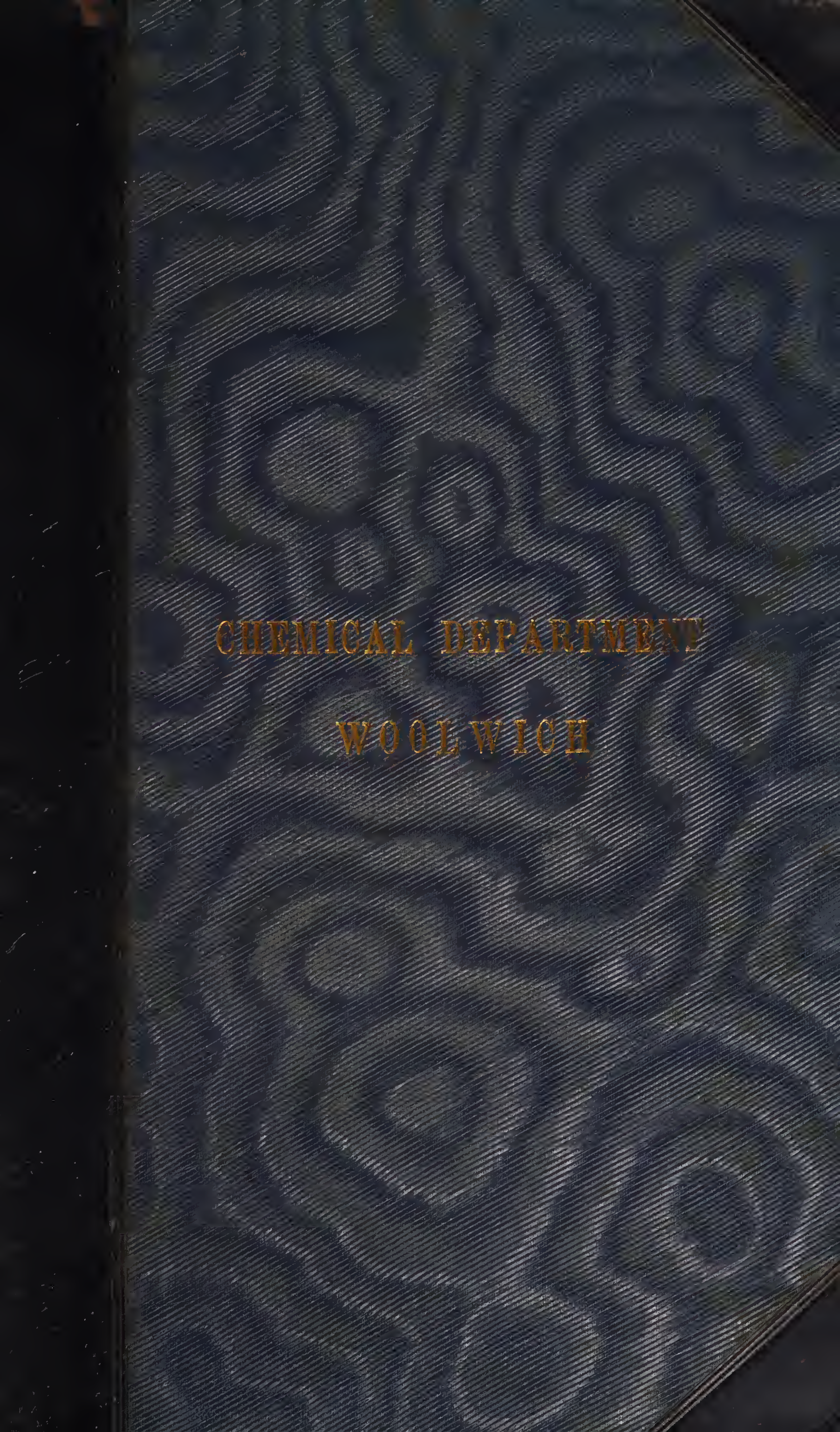

CHEMICAL DEPARTMENT
WOOLWICH


22500511158

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1862.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SERIE. — TOME LXV.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1862

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

SUR LES

COURANTS THERMO-ÉLECTRIQUES,

PAR M. J.-M. GAUGAIN.

Le Mémoire que l'on va lire a été écrit, il y a déjà plusieurs années, dans le but de résoudre une question mise au concours par l'Académie des Sciences dans les termes suivants :

A divers points de l'échelle thermométrique et pour des différences de température ramenées à 1°, déterminer la direction et comparer les intensités relatives des courants électriques produits par les différentes substances thermo-électriques.

Mon Mémoire, présenté au concours avec la devise *Vitam impendere vero*, n'a pas été jugé digne du prix, et d'après le Rapport de la Commission publié dans les *Comptes rendus*, séance du 14 mars 1859, il paraîtrait que je n'ai pas saisi le véritable sens du programme. Mais, si les questions que j'ai traitées ne sont pas celles que l'Académie avait en vue, je pense que les résultats obtenus peuvent néanmoins avoir quelque intérêt pour les physiciens, et je me décide à les publier.

CHAPITRE PREMIER.

Considérations théoriques (1 — 3). — *Définitions et notations* (4 — 7). — *Exposition de quelques lois générales s'appliquant à tous les couples thermo-électriques* (8). — *Relations théoriques qui lient ces lois les unes aux autres* (9—12). — *Plan général et limites des présentes recherches* (13 — 19).

1. L'intensité d'un courant électrique dépend toujours de deux éléments, de la force électromotrice mise en jeu et de la résistance du circuit; mais quand on propose de comparer les intensités relatives des courants thermo-électriques, il est bien évident que la résistance du circuit est supposée invariable; c'est donc en réalité la *force électromotrice* des divers couples thermo-électriques qu'il s'agit de déterminer; ce mot de *force électromotrice* n'a pas été jusqu'ici adopté par tous les physiciens, mais je ne crois pas qu'il puisse y avoir d'inconvénient à s'en servir, pourvu qu'on le définisse rigoureusement; or j'appellerai *force électromotrice* l'intensité développée dans un circuit dont la résistance est égale à l'unité; c'est ce que M. Pouillet désigne sous le nom de *tension*.

2. Je crois devoir faire connaître, en commençant, les idées théoriques qui m'ont servi de guide; si elles ne sont pas exactes, elles peuvent du moins servir à rattacher les uns aux autres les faits observés, et ces faits sont si nombreux, qu'il serait difficile de les classer dans l'esprit si l'on n'établissait entre eux aucun lien.

Tous les phénomènes thermo-électriques se résument dans un fait général qu'on peut énoncer de la manière suivante :

Toutes les fois qu'un circuit *abcd* (*fig.* 1, *Pl. I*) est formé de deux corps conducteurs différents *acb*, *adb* et que

les surfaces de contact a, b sont à des températures inégales, le circuit est parcouru par un courant électrique.

Ce fait d'observation a été interprété de deux manières différentes; suivant la théorie la plus généralement admise, le courant qui se produit dans les conditions que je viens de définir résulte de l'inégalité des flux de chaleur qui se propagent dans le circuit à droite et à gauche du point échauffé. Cette théorie sera discutée plus tard, mais je dois dire dès ce moment qu'elle m'a paru inconciliable avec l'ensemble des faits observés. L'autre manière d'envisager les courants thermo-électriques les fait dépendre d'une action de contact; cette idée théorique n'a été que vaguement indiquée dans les ouvrages où elle a été mise en avant (dans ceux du moins qui sont venus à ma connaissance), mais elle est susceptible de recevoir une formule précise, et j'ai trouvé qu'elle pouvait servir à coordonner d'une manière satisfaisante les résultats de l'observation; voici comment on peut l'énoncer :

« Toutes les fois que deux corps conducteurs différents se touchent, le fait seul du contact développe une force électromotrice qui a pour effet de produire un courant, si les corps conducteurs dont il s'agit font partie d'un circuit fermé; la force électromotrice développée est une fonction tantôt directe et tantôt inverse de la température que possède la surface de contact. »

3. D'après cette hypothèse, le courant électrique qui se produit dans un circuit formé de deux métaux différents, doit toujours être considéré comme le résultat de deux forces électromotrices inégales et opposées.

Considérons, par exemple, le cas d'un circuit ABCD (*fig.* 2) formé de bismuth et de cuivre et supposons que la soudure A soit à la température de 80°, la soudure B étant à 20°; le contact établi en A tendra à produire un courant dirigé dans le sens de la flèche aa; le contact établi en B

tendra au contraire à développer un courant dirigé dans le sens de la flèche *bb*; mais la température de la soudure A étant plus élevée que la soudure B et la force électromotrice étant, dans le cas dont il s'agit, une fonction *directe* de la température, la force développée en A l'emportera sur la force qui se produit en B et le courant observé aura la même direction que si la première de ces forces agissait seule.

4. Avant d'aller plus loin, je crois indispensable de définir quelques expressions dont j'aurai à faire un continuel usage et de faire connaître certaines notations que j'ai cru utile d'adopter.

Nous avons dit tout à l'heure que le courant développé dans le circuit bismuth et cuivre avait la direction indiquée par le flèche *aa*; il marche par conséquent du bismuth au cuivre en traversant la soudure la plus chaude, et du cuivre au bismuth en passant par la soudure la plus froide; quand j'aurai dorénavant à indiquer la direction du courant dans un circuit formé de deux métaux, je parlerai toujours de la portion de courant qui se propage à travers la plus chaude des deux surfaces de contact; ainsi je dirai que dans le circuit bismuth et cuivre le courant marche du bismuth au cuivre; j'exprimerai encore quelquefois le même fait en disant que le bismuth est négatif par rapport au cuivre.

5. J'appellerai *contacts* d'un couple les surfaces par lesquelles se touchent les métaux qui le composent; je n'ai pas cru devoir me servir du mot *soudures* plus communément employé, parce que les métaux que j'ai fait entrer dans la composition de mes couples ont souvent été réunis sans soudure.

6. Un couple thermo-électrique n'est défini qu'autant que l'on indique les métaux qui le forment et qu'on fait connaître les températures de ses deux contacts; il faut

donc un nombre de mots assez considérable pour caractériser un couple d'une manière complète.

J'ai adopté pour simplifier le langage un système de notations qui me paraît commode.

Pour désigner d'une manière générale un couple thermo-électrique, j'écris entre deux parenthèses les formules chimiques des métaux qui le composent, en commençant par le métal négatif; ainsi la notation (Bi—Cu) représente *le couple formé des métaux bismuth et cuivre.*

Quand j'ai besoin d'indiquer les températures des deux contacts, j'écris ces températures en dénominateur, à la suite l'une de l'autre, en commençant par la plus élevée; ainsi la notation $\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Cu})}{85-15}$ représente *un couple formé des métaux bismuth et cuivre, ayant l'un de ses contacts à* 85° *et l'autre à* 15°.

7. Nous avons admis (n° 3) que la force électromotrice d'un couple donné $\frac{(\mathrm{A}-\mathrm{B})}{\mathrm{T}-t}$ est toujours la différence de deux forces antagonistes, s'exerçant l'une au contact dont la température est T et l'autre au contact dont la température est t; quand je voudrai désigner individuellement l'une de ces forces, celle qui résulte du contact des métaux A et B, à la température T, je la représenterai par la notation $\frac{(\mathrm{A}-\mathrm{B})}{\mathrm{T}}$; d'après ces diverses conventions, le principe que je viens de rappeler peut être exprimé au moyen de l'équation

$$\frac{(\mathrm{A}-\mathrm{B})}{\mathrm{T}-t}=\frac{(\mathrm{A}-\mathrm{B})}{\mathrm{T}}-\frac{(\mathrm{A}-\mathrm{B})}{t}.$$

8. Je vais maintenant exposer quelques lois générales qui s'appliquent à tous les couples thermo-électriques et que j'aurai fréquemment occasion de rappeler.

1° Si l'on dispose à la suite les uns des autres un certain

nombre de fils ou de tiges métalliques de différentes natures A, B, C, D, E, F, (*fig.* 3), de manière à composer un circuit fermé *abcdef*; il n'y aura pas de courant développé dans le circuit toutes les fois que les contacts *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* seront maintenus à une même température.

2° Trois métaux A, B, C étant donnés, on peut, en les combinant deux à deux, former trois couples différents (A — B), (A — C) et (B — C), et ces couples ont des forces électromotrices différentes; mais il existe toujours entre ces trois forces une relation très-simple qui permet d'obtenir l'une d'elles quand les deux autres sont connues. Si l'on suppose que A soit négatif par rapport à B et B négatif par rapport à C, l'on a toujours

$$\frac{(A - C)}{T - t} = \frac{(A - B)}{T - t} + \frac{(B - C)}{T - t}$$

(T et t désignant deux températures quelconques).

3° La force électromotrice d'un couple donné (A — B) n'est pas généralement proportionnelle à la différence des températures de ses contacts, mais on a toujours la relation

$$\frac{(A - B)}{(T'' - T')} = \frac{(A - B)}{(T'' - T)} - \frac{(A - B)}{(T' - T)};$$

T″, T′ et T désignant trois températures quelconques.

9. Les lois que je viens d'énoncer ont été depuis longtemps découvertes par M. Becquerel, qui les a présentées comme autant de résultats d'observations indépendants les uns des autres; il est impossible, en effet, d'apercevoir le lien qui les unit quand on fait dépendre les courants thermo-électriques d'une inégalité dans les flux de chaleur; mais lorsqu'on adopte l'hypothèse formulée (n° 2), il est facile de démontrer que la deuxième loi est une conséquence nécessaire de la première et que la troisième résulte directement de l'hypothèse elle-même.

10. Considérons en effet un circuit formé des trois métaux A, B, C (*fig.* 4) et supposons que les contacts a, b, c soient à la température T; d'après l'hypothèse admise, il y aura trois forces électromotrices développées aux points a, b et c, mais ces trois forces devront se faire équilibre, puisque l'observation prouve qu'il n'y a pas de courant produit dans les conditions indiquées; il faut donc admettre que l'on a toujours la relation

$$\frac{(A-C)}{T}=\frac{(A-B)}{T}+\frac{(B-C)}{T}.$$

Cela posé, considérons les trois couples thermo-électriques (A — C), (B — C), (A — B) et supposons que chacun de ces couples ait un de ses contacts à la température T, l'autre à la température t, d'après le principe posé (n° 7) l'on aura

$$\frac{(A-C)}{(T-t)}=\frac{(A-C)}{T}-\frac{(A-C)}{t},$$

et d'après ce qui vient d'être dit tout à l'heure

$$\frac{(A-C)}{T}=\frac{(A-B)}{T}+\frac{(B-C)}{T}$$

et

$$\frac{(A-C)}{t}=\frac{(A-B)}{t}+\frac{(B-C)}{t};$$

en substituant dans la première relation les valeurs de $\frac{(A-C)}{T}$ et $\frac{(A-C)}{t}$, l'on a

$$\frac{(A-C)}{T-t}=\left[\frac{(A-B)}{T}-\frac{(A-B)}{t}\right]+\left[\frac{(B-C)}{T}-\frac{(B-C)}{t}\right]$$

ou encore

$$\frac{(A-C)}{(T-t)}=\frac{(A-B)}{(T-t)}+\frac{(B-C)}{(T-t)}.$$

Cette dernière équation n'est pas autre chose que la traduction de la deuxième loi (n° 8).

11. Il est plus facile encore de démontrer à priori l'exactitude de la troisième loi (n° 8). En effet, l'on a, d'après l'hypothèse admise,

$$\frac{(A-B)}{T''-T'}=\frac{(A-B)}{T''}-\frac{(A-B)}{T'};$$

or si l'on ajoute au second membre de cette équation $\frac{(A-B)}{T}$ et que l'on retranche à la fois cette même quantité, l'on obtient immédiatement la relation

$$\frac{(A-B)}{T''-T'}=\left[\frac{(A-B)}{T''}-\frac{(A-B)}{T}\right]-\left[\frac{(A-B)}{T'}-\frac{(A-B)}{T}\right]$$

ou

$$\frac{(A-B)}{(T''-T')}=\frac{(A-B)}{(T''-T)}-\frac{(A-B)}{(T'-T)},$$

ce qui est précisément l'énoncé de la troisième loi.

12. On voit qu'en définitive les diverses lois qui ont été exposées ci-dessus se trouvent résumées dans le principe du n° 2, pourvu qu'on y joigne ce fait d'observation très-simple, qu'il n'y a jamais de courant dans un circuit formé de plusieurs métaux, lorsque tous les contacts se trouvent à la même température.

13. Nous allons maintenant appliquer les principes qui viennent d'être établis à la solution de la question qui fait l'objet de ce Mémoire. Le problème le plus général que l'on puisse poser relativement aux forces électromotrices qui sont mises en jeu dans les circuits thermo-électriques est celui-ci : *Déterminer la force électromotrice développée dans un circuit formé d'un nombre quelconque de métaux donnés, lorsque les contacts sont à des températures don-*

nées différentes les unes des autres. Nous allons faire voir que la solution de cette question peut être aisément ramenée à la détermination de la force électromotrice qui se produit dans un circuit composé de deux métaux seulement.

Considérons, pour fixer le langage, le circuit *abcd*, formé de quatre métaux différents A, B, C et D (*fig.* 5); désignons par t_1, t_2, t_3 et t_{IV} les températures respectives des contacts *a*, *b*, *c*, *d*, et supposons que leur ordre de grandeur soit indiqué par celui des indices; si nous imaginons que l'on supprime la portion de circuit *ecf* et qu'on la remplace par une tige *ef* de métal A, cette substitution ne modifiera nullement la somme des forces électromotrices mises en jeu dans le circuit, pourvu que les nouveaux contacts *e* et *f* soient à la température t_3; car, d'après un principe posé, la somme des nouvelles forces que l'on introduit $\frac{(A-B)}{t_3} + \frac{(A-C)}{t_3}$ est rigoureusement égale à la force $\frac{(B-C)}{t_3}$ que l'on supprime; de même la portion de circuit *gdh* peut être remplacée par une tige *gh* de métal A, sans que la résultante des forces électromotrices soit altérée, pourvu que les nouveaux contacts soient à la température t_{IV}; le circuit primitif *abcd* peut donc être remplacé par le circuit *abefgh*; or la somme des forces électromotrices développées dans ce dernier circuit est

$$\frac{(B-A)}{(t_3-t_2)} + \frac{(C-A)}{(t_{IV}-t_3)} + \frac{(D-A)}{(t_{IV}-t_1)},$$

et chacun des termes de cette expression représente la force électromotrice d'un circuit formé de deux métaux seulement; on voit qu'en définitive la détermination de la force électromotrice d'un circuit composé de quatre métaux est ramenée à la détermination des forces électromotrices de trois circuits binaires; on démontrerait de la même manière qu'en général la force électromotrice d'un circuit

composé de n métaux peut s'obtenir au moyen des forces électromotrices de $(n-1)$ circuits binaires; ces derniers circuits sont donc les seuls dont il soit nécessaire de déterminer expérimentalement la force électromotrice.

14. Comme tous les corps conducteurs peuvent servir à former des couples thermo-électriques, le nombre de ces couples est tout à fait illimité ; ce ne sont pas en effet les métaux seuls qui jouissent de la propriété de conduire l'électricité : cette propriété se retrouve dans un grand nombre de combinaisons métalliques, elle appartient notamment à tous les alliages, et cette dernière classe seule comprend une infinité de corps. Il serait donc tout à fait impossible de faire l'étude de tous les couples thermo-électriques que l'on peut former; je me suis borné à opérer sur ceux que l'on obtient en associant deux à deux les métaux dont voici la liste : *bismuth, mercure, platine, étain, plomb, cuivre, argent, or, zinc, fer* et *antimoine*.

15. Bien que ces métaux soient ceux qu'on se procure avec le plus de facilité, ils ne s'obtiennent eux-mêmes que très-difficilement pour la plupart dans un état de pureté parfaite; on ne les trouve à cet état que dans les laboratoires des savants, et il serait impossible de les obtenir du commerce; j'ai pris en conséquence le parti d'opérer non sur des métaux chimiquement purs, mais sur des métaux tels que les fournit habituellement l'industrie.

16. Les onze métaux que j'ai énumérés tout à l'heure peuvent, en se combinant deux à deux, former 55 couples différents; mais il n'est pas indispensable de déterminer par l'observation directe les forces électromotrices de tous ces couples; si nous supposons que l'on connaisse pour toutes les températures les forces électromotrices de 10 couples convenablement choisis, de ceux par exemple que l'on peut obtenir en associant le cuivre à chacun des

10 autres métaux, on pourra toujours en déduire les forces électromotrices des couples dont le cuivre ne fait pas partie; car, d'après un principe posé, la force électromotrice du couple $\frac{(\mathrm{Pt}-\mathrm{Fe})}{(\mathrm{T}-t)}$, par exemple, sera toujours égale à

$$\frac{(\mathrm{Pt}-\mathrm{Cu})}{(\mathrm{T}-t)}+\frac{(\mathrm{Cu}-\mathrm{Fe})}{(\mathrm{T}-t)},$$

T et t désignant deux températures quelconques.

17. D'après ce que je viens de dire, il m'eût suffi à la rigueur d'opérer sur 10 couples; mais il faut remarquer que les raisonnements qui précèdent reposent sur une loi dont l'exactitude, ou tout au moins la généralité, pouvait être jusqu'ici mise en doute; cette loi en effet n'a été constatée par M. Becquerel qu'entre des limites très-restreintes et même entre ces limites elle n'a pas été peut-être établie d'une manière très-rigoureuse (M. Becquerel s'étant borné à mesurer l'intensité des courants par l'amplitude des déviations galvanométriques); il était donc indispensable de s'assurer par l'observation directe de l'exactitude des résultats obtenus par le mode de calcul très-simple que j'ai indiqué dans le paragraphe précédent; en conséquence, au lieu d'étudier 10 couples seulement, j'en étudie 17; j'ai obtenu ainsi une multitude de vérifications qui ne permettent plus de conserver le moindre doute sur la vérité du principe posé par M. Becquerel, et c'est là à mon avis l'un des résultats les plus importants de mon travail.

18. L'étude complète d'un seul couple $\frac{(\mathrm{A}-\mathrm{B})}{(\mathrm{T}-t)}$ exigerait un nombre immense d'observations, s'il était indispensable de déterminer par l'expérience les forces électromotrices correspondant à tous les systèmes de valeurs qu'il est possible d'attribuer aux températures T et t : mais heureusement il n'en est pas ainsi; si, donnant à t une valeur inva-

riable θ, on fait passer T par tous les états de grandeur et qu'on détermine les forces électromotrices correspondant aux diverses valeurs de T, on aura tout ce qu'il faut pour arriver à la connaissance de la force électromotrice dans le cas plus général où les températures des deux contacts varient à la fois ; car, d'après un principe établi (n° 8), l'on a toujours

$$\frac{(A - B)}{(T - t)} = \frac{(A - B)}{(T - \theta)} - \frac{(A - B)}{(t - \theta)};$$

tout se réduit donc à déterminer la série des valeurs de $\frac{(A - B)}{(T - \theta)}$ lorsque T seul varie.

19. Dans les recherches dont je vais exposer les résultats, je me suis borné à faire varier la température T de 20° à 300° ou environ ; si j'eusse voulu opérer à des températures plus élevées, il m'eût fallu renoncer à l'emploi du thermomètre à mercure et j'eusse alors été obligé de recourir pour la mesure des températures à des appareils compliqués qui ne sont peut-être pas susceptibles de donner des indications parfaitement sûres.

La température θ que l'un des contacts doit conserver constamment étant arbitraire, il y aurait eu quelque avantage à choisir la température de la glace fondante; mais comme mes recherches devaient avoir une très-longue durée et se poursuivre pendant tout l'été, l'emploi continuel de la glace eût été très-dispendieux, et cette raison m'a déterminé à prendre pour température invariable la température de 20°, toujours peu différente de la température ambiante.

CHAPITRE II.

Description du procédé d'expérimentation. — Examen de diverses questions qui s'y rattachent. — La force électromotrice du couple (Bi — Cu) *est proportionnelle à la différence des températures de ses contacts entre les limites de* 20 et 100° (26). — *Examen des causes qui font varier la force électromotrice du couple* (Bi — Cu) (27—34). — *Indication des couples thermo-électriques que l'on pourrait prendre pour étalon* (35—39). — *Échelles adoptées pour les tracés graphiques* (41). — *Influence du mode de contact* (43—44). — *Examen des causes perturbatrices auxquelles on peut attribuer les anomalies observées* (45—52).

20. Le procédé d'observation que j'ai adopté n'est pas nouveau : il a été déjà mis en usage par plusieurs physiciens et je m'en suis servi moi-même précédemment pour comparer entre eux divers couples (Bi — Cu). Voici en quoi ce procédé consiste : On place dans le même circuit les deux couples thermo-électriques que l'on veut comparer, en établissant les communications de telle sorte, que les courants développés par les deux couples aient des directions opposées ; les choses étant disposées ainsi, l'on élève ou l'on abaisse graduellement la température de l'un des contacts jusqu'à ce que les deux courants aient des intensités égales ; quand cet état d'équilibre est obtenu, l'on est sûr que les forces électromotrices sont elles-mêmes égales, car la force électromotrice est toujours proportionnelle à l'intensité divisée par la résistance du circuit et, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, la résistance est évidemment la même pour les deux courants comparés, puisqu'ils ont un circuit commun. On constate l'état d'équilibre au moyen d'un galvanomètre placé dans le circuit ; quand on est parvenu à ramener à zéro l'aiguille de cet

instrument, l'on est certain que les forces électromotrices des deux couples sont égales dans les conditions de température où se trouvent placés leurs contacts.

21. Pour faire varier à volonté la température de ces contacts, j'emploie trois vases remplis d'eau; ces trois vases, que j'appellerai, *bain chaud, bain froid* et *bain intermédiaire,* sont disposés à la suite les uns des autres dans l'ordre où je viens de les désigner; ils sont tous en métal et de forme rectangulaire; le bain chaud est placé sur un fourneau, les deux autres bains reposent sur des supports en bois; ces supports sont établis de telle manière que les bords supérieurs des vases se trouvent tous dans le même plan horizontal; deux cloisons de bois verticales sont placées entre les bains et empêchent la chaleur de se communiquer de l'un à l'autre, en même temps qu'elles servent à soutenir les couples mis en expérience.

Lorsque l'on veut faire une observation, on commence par porter les bains chaud et froid aux températures auxquelles on a résolu d'opérer, puis l'on détermine par tâtonnement la température qu'il faut donner au bain intermédiaire pour amener à zéro l'aiguille du galvanomètre. Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse de comparer la force électromotrice de (Cu — Fe) et de (Bi — Cu), que l'on veuille déterminer, par exemple, l'intervalle qui doit exister entre les températures des contacts de (Bi — Cu) pour que ce couple fasse équilibre à $\frac{\text{Cu} - \text{Fe}}{90 - 20}$; les bains chaud et froid étant portés l'un à 20° et l'autre 90°, les deux contacts du couple (Cu — Fe) seront respectivement plongés dans ces deux bains; le bain froid recevra en même temps l'un des contacts du couple (Bi — Cu) et le second contact de ce même couple (Bi — Cu) sera placé dans le bain intermédiaire; les choses ainsi disposées, on établira les communications de manière à opposer les courants des

deux couples, et on fera varier la température du bain intermédiaire jusqu'à ce que l'on parvienne à ramener à zéro l'aiguille du galvanomètre; au moment précis où cet état d'équilibre sera obtenu, on notera la température T du bain intermédiaire, et il est évident que l'on aura alors

$$\left(\frac{\text{Bi} - \text{Cu}}{\text{T} - 20}\right) = \left(\frac{\text{Cu} - \text{Fe}}{90 - 20}\right).$$

22. Je suppose ici, pour plus de simplicité, que les bains chaud et froid peuvent être maintenus rigoureusement aux températures que l'on a choisies d'avance; en réalité il n'en est pas ainsi, et au moment où l'on constate l'égalité des courants, il est toujours indispensable de noter simultanément les températures des trois bains.

Ces températures sont indiquées par des thermomètres centigrades disposés horizontalement et placés de telle façon que leurs réservoirs se trouvent à la hauteur et dans le voisinage des contacts des couples; les tiges de ces thermomètres sont fixées, au moyen de bouchons percés, dans de petits ajutages que portent les caisses métalliques; on les enfonce plus ou moins, de manière que les sommets des colonnes mercurielles affleurent toujours les parois des caisses; on a soin d'ailleurs pendant toute la durée des expériences d'agiter constamment les bains pour obtenir une répartition de chaleur uniforme.

Le plan de recherches qui se trouve exposé dans le chapitre Ier, suppose que le bain froid est invariablement maintenu à 20°; il eût été assez difficile de remplir cette condition et en réalité la température du bain froid a souvent varié, dans le cours de mes expériences, de quelques degrés au-dessus ou au-dessous de cette limite de 20°; mais on a tenu compte de ces variations, et les résultats fournis par l'observation directe ont été ramenés, au moyen d'une correction très-simple, à ce qu'ils auraient été si le bain froid eût été réellement maintenu à 20°; la force électro-

motrice d'un couple étant toujours sensiblement proportionnelle à la différence des températures de ses contacts, quand cette différence varie entre des limites peu étendues, il suffit pour obtenir la force électromotrice correspondant à (T — 20°), quand on connaît celle qui correspond à (T — 18) par exemple, de multiplier cette dernière par le rapport (T moins 20°) : (T moins 18).

23. Les dispositions que j'ai indiquées n° 21 peuvent être employées sans aucune modification toutes les fois que la température du contact le plus chaud ne doit pas dépasser 100°; mais au delà de cette limite le bain d'eau chaude doit être remplacé par un bain d'huile fixe ou par une étuve; je me suis servi d'un bain d'huile pour quelques expériences; mais les vapeurs que l'huile exhale à de hautes températures, m'ont paru tellement incommodes que j'ai renoncé à en faire usage et je me suis servi pour la plus grande partie de mes recherches d'une petite étuve dont je vais indiquer la construction. Cette étuve se compose de deux enveloppes cylindriques en tôle, laissant entre elles un intervalle de 12 à 15 millimètres que l'on remplit de sable sec; comme on place aussi une couche de sable sur le couvercle, on voit que l'ensemble représente un vase de sable qui se laisse difficilement traverser par la chaleur et dont la température intérieure ne subit pas par conséquent de brusques variations; l'étuve est placée sur un fourneau de même forme qu'elle, qui échauffe le fond et les parois latérales; le couvercle est percé d'ouvertures convenables pour recevoir les branches des couples mis en expérience et le thermomètre destiné à constater la température; ce thermomètre ayant une assez grande longueur, il m'a presque toujours été impossible de faire plonger la totalité de la colonne mercurielle dans l'intérieur de l'étuve, mais j'ai eu soin de tenir compte de cette circonstance et les températures obtenues ont été corrigées au moyen d'une formule connue.

24. Nous avons vu plus haut (nº 21) que le bain froid doit recevoir simultanément deux contacts appartenant à chacun des couples que l'on veut comparer; si les branches de ces couples touchaient l'eau dans laquelle elles sont plongées, il est clair qu'elles formeraient avec le liquide un élément hydro-électrique et qu'une portion du courant fourni par cet élément se propagerait dans le fil du galvanomètre en même temps que les courants thermo-électriques; pour prévenir la formation de ce courant perturbateur, les branches des couples qui doivent être plongées dans le bain froid sont enfermées dans des tubes de verre, qui servent en même temps à contenir la soudure. (Je reviendrai plus loin sur cette disposition, nº 43.)

25. Pour évaluer numériquement les forces électromotrices des divers couples que j'ai étudiés, je les ai tous successivement comparés à un même couple (Bi — Cu); nous verrons tout à l'heure que la force électromotrice de ce couple est presque rigoureusement proportionnelle (du moins entre certaines limites) à la différence des températures de ses deux contacts; cette propriété le rend très-propre à servir de terme de comparaison; en effet, si l'on prend pour unité de force électromotrice $\frac{(\text{Bi} - \text{Cu})}{(21 - 20)}$, la force électromotrice du couple $\frac{(\text{Bi} - \text{Cu})}{\text{T} - t}$ se trouve exprimée par le nombre $(\text{T} - t)$, pourvu que les températures T et t soient comprises entre les limites qui laissent subsister la proportionnalité; il suffit donc, pour mesurer numériquement la force électromotrice d'un couple donné, de l'opposer au couple (Bi — Cu) et de noter les deux températures T et t que possèdent les deux contacts de ce dernier couple au moment où l'équilibre est établi; le nombre $(\text{T} - t)$ représente la force électromotrice cherchée.

26. La propriété du couple (Bi — Cu) que j'ai mention-

née dans le paragraphe précédent a été depuis longtemps déjà mise en évidence par les expériences de M. Pouillet; ce savant physicien a constaté au moyen de sa boussole des sinus que la force électromotrice du couple (Bi — Cu) est proportionnelle à la différence des températures de ses deux contacts depuis — 80 jusqu'à + 100; mais ce fait étant l'une des bases de la méthode expérimentale que j'ai choisie, j'ai cru devoir le vérifier encore et je me suis servi pour cela d'un procédé complétement différent de celui qui a été employé par M. Pouillet; je vais rapporter une des expériences de vérification que j'ai exécutées.

Nous verrons plus loin (n°s 27 et suiv.) que le couple (Bi — Cu) ne présente pas du tout la constance de force électromotrice qui lui a été attribuée et qu'il est même assez difficile de construire deux couples qui possèdent des forces rigoureusement égales; cependant lorsque l'on a à sa disposition un grand nombre d'éléments, on conçoit qu'il est toujours possible d'en trouver deux qui ne diffèrent que très-peu l'un de l'autre; les couples n° 7 et n° 10 de ma collection se trouvent dans ce cas et ce sont eux que j'ai employés pour l'expérience que je vais décrire. Je me suis servi pour cette expérience des trois bains dont j'ai parlé plus haut, seulement ils ont été disposés dans un autre ordre que celui qui a été indiqué, le bain intermédiaire a été placé cette fois entre le bain chaud et le bain froid; les deux contacts du n° 7 ont été plongés, l'un dans le bain intermédiaire et l'autre dans le bain chaud; ceux du n° 10 dans le bain froid et le bain intermédiaire; le bain froid a été laissé à la température ambiante, le bain chaud porté à 95° environ, et l'on a amené par une suite de tâtonnements le bain intermédiaire à la température convenable, pour que les courants opposés des deux couples se fissent équilibre; six observations faites dans les conditions que je viens d'indiquer ont donné les résultats qui se trouvent inscrits dans le tableau ci-après sous les n°s 1, 2, 3, 4, 11 et 12.

Comme les forces électromotrices des deux couples nos 7 et 10 ne sont pas rigoureusement égales entre elles, il était nécessaire d'avoir égard à la petite différence qu'elles présentent; pour cela j'ai interverti les positions des couples, c'est-à-dire que j'ai placé le n° 10 dans le bain chaud et le n° 7 dans le bain froid, et j'ai fait avec cette disposition six autres expériences dont les résultats portent les nos d'ordre 5, 6, 7, 8, 9 et 10.

NUMÉROS d'ordre.	TEMPÉRATURE du bain froid.	DIFFÉRENCE entre les températures des bains froid et intermédiaire.	TEMPÉRATURE du bain intermédiaire	DIFFÉRENCE entre les températures des bains chaud et intermédiaire.	TEMPÉRATURE du bain chaud.
1........	16,5	37,4	53,9	37,8	91,7
2........	16,9	38,8	55,7	38,7	94,4
3........	17,3	38,9	56,2	39,1	95,3
4........	17,6	39,3	56,9	39,8	96,7
5........	18,3	38,6	56,9	38,4	95,3
6........	18,8	36,3	55,1	36,0	91,1
7........	18,9	36,1	55,0	36,3	91,3
8........	19,2	35,5	54,7	35,3	90,0
9........	19,7	35,7	55,4	35,9	91,3
10........	19,8	36,2	56,0	35,8	91,8
11........	20,2	37,1	57,3	36,7	94,0
12........	20,5	36,0	56,3	36,0	92,5
Moy...	18,64	37,16	55,80	37,15	92,95

On voit que la différence entre les températures d'équilibre du bain froid et du bain intermédiaire est presque rigoureusement égale en moyenne à celle qui existe entre les températures du bain intermédiaire et du bain chaud; ce qui revient à dire qu'une différence de 37°,1 entre les deux températures des contacts du couple (Bi — Cu) produit la même force électromotrice quand le contact froid est pris à 18°,6 et quand il est à 55°,8; ce résultat, qui s'accorde

parfaitement avec ceux que M. Pouillet a obtenus par une autre voie, ne permet pas de douter que la force électromotrice du couple (Bi — Cu) ne soit proportionnelle à la différence des températures de ses contacts, du moins entre 20 et 95°.

Nous étudierons d'une manière plus complète la force électromotrice du couple (Bi — Cu) dans le paragraphe consacré à ce couple (nos 81-84) et nous verrons que la proportionnalité de la force électromotrice peut être admise sans erreur appréciable jusqu'à 160° environ, mais il me suffisait pour le moment d'établir qu'elle existe entre 20 et 100°.

27. D'après ce qui précède on voit que le couple (Bi — Cu) est très-propre à servir d'échelle pour mesurer les forces électromotrices des divers couples thermo-électriques; malheureusement ce système de mesure ne donne des nombres comparables qu'autant que l'on emploie toujours le même couple (Bi — Cu), deux couples différents pouvant présenter pour les mêmes températures des forces électromotrices notablement différentes.

Cette variabilité de la force électromotrice du couple (Bi — Cu) que j'avais déjà précédemment signalée (*Comptes rendus*, 29 mars 1854) a été contestée par M. Jules Regnauld. Ce physicien a construit, par un procédé qui lui est propre, une pile de soixante éléments et il a trouvé que tous les couples qui composaient cette pile, présentaient une égalité satisfaisante; il regarde en conséquence le couple (Bi — Cu) comme un terme de comparaison invariable. Je ne peux émettre aucune opinion sur le mérite des couples de M. Regnauld, parce que je n'ai pu venir à bout de m'en procurer un seul; je me suis adressé, à un artiste d'une habileté reconnue et cet artiste n'a pas voulu se charger d'en construire, parce qu'il a trouvé que la méthode de M. Jules Regnauld présentait de trop grandes dif-

ficultés d'exécution ; j'ai essayé moi-même de mettre cette méthode en pratique et j'ai complétement échoué ; j'ai donc été réduit à employer, comme on le fait généralement, des barreaux de bismuth coulés dans des moules de métal et je crois pouvoir affirmer que les couples construits avec ces barreaux sont loin de présenter une force électromotrice constante ; j'ai construit ou fait construire au moins cent vingt couples (Bi — Cu) de même modèle et je ne crois pas qu'il y en ait deux qui jouissent exactement de la même force électromotrice ; les différences entre les couples les plus discordants s'élèvent à 1 dixième au moins de la force électromotrice moyenne.

28. Ces discordances ayant été déjà signalées dans la Note des *Comptes rendus* que j'ai rappelée tout à l'heure, M. Jules Regnauld a cru pouvoir en rendre compte de la manière suivante (*Annales de Chimie et de Physique*, août 1855, t. XLIV, p. 473) : « Cette appréciation, dit-il, celle de M. Gaugain, s'applique probablement à sa pile thermo-électrique, si dans la construction de celle-ci aucune précaution n'a été prise pour s'assurer de la pureté des métaux, de l'homogénéité du bismuth, de l'état de recuit du cuivre ; mais ce qui a dû jouer le principal rôle dans les discordances constatées par M. Gaugain, c'est qu'il a sans doute fait usage du mode de soudure ordinairement employé par les constructeurs, qui exclut la similitude de conditions offertes par celles que j'ai décrites ; s'il a employé un métal intermédiaire pour donner une suffisante solidité à ses soudures, il a eu, comme M. Victor Regnault l'a démontré, une nouvelle source de dissemblance entre ses éléments. »

29. Je ferai d'abord remarquer que M. Victor Regnault n'a pas précisément démontré que l'emploi d'un métal intermédiaire pût modifier la force électromotrice ; ce savant physicien a trouvé, en effet, que le couple (Pt — Fe), soudé

à l'argent, présentait des anomalies considérables, et que le même couple présentait de moins grandes irrégularités, lorsqu'on établissait un contact direct entre les deux métaux; mais je ne crois pas qu'il se soit prononcé nulle part sur le rôle des soudures; j'examinerai plus loin (nº 43) l'influence qu'elles peuvent exercer; mais dans tous les cas ce n'est pas à cette influence que l'on peut attribuer les différences observées entre les forces électromotrices de mes couples (Bi — Cu), car j'ai justement employé le même mode de soudure que M. Jules Regnauld; les extrémités des fils de cuivre ont été engagées dans le moule avant la coulée et soudées par ce moyen au bismuth, sans qu'il y ait eu besoin d'interposer un troisième métal.

30. Les fils de cuivre que j'ai fait entrer dans la composition de mes couples ont toujours été parfaitement recuits; je me suis assuré d'ailleurs que l'influence du recuit est extrêmement petite; j'ai successivement associé un même barreau de bismuth à deux fils de cuivre provenant de la même bobine, l'un complétement écroui, l'autre parfaitement recuit, et j'ai trouvé que la force électromotrice du couple restait sensiblement la même dans les deux cas : la substitution de l'un des fils de cuivre à l'autre fait varier la force électromotrice de 2 à 3 millièmes au plus.

31. J'ai dit, dans le chapitre précédent, que je m'étais servi exclusivement, dans toutes mes recherches, des métaux qu'on peut trouver dans le commerce; et par conséquent les fils de cuivre que j'ai fait entrer dans la composition de mes couples (Bi — Cu), n'étaient sûrement pas chimiquement purs; mais ils provenaient tous de la même bobine et devaient être, par conséquent, à fort peu près identiques; je me suis assuré d'ailleurs que les différences insignifiantes de composition qu'ils pouvaient présenter ne contribuaient en rien à la discordance des couples; j'ai pris deux barreaux de bismuth A et B, et je m'en suis servi pour

composer deux couples (Bi — Cu), que j'ai construits sans faire aucune soudure (les fils de cuivre ont été simplement enroulés autour des extrémités des barreaux de bismuth); j'ai opposé ces deux couples l'un à l'autre, en plaçant dans un même bain chaud l'un des contacts de A et l'un des contacts de B, et dans un même bain froid les deux autres contacts; j'ai trouvé que le couple A était supérieur à l'autre, et que dans les conditions de température où se faisait l'expérience, la déviation du galvanomètre était d'un certain nombre de degrés que j'ai noté; cela fait, j'ai uni au barreau de bismuth A les fils de cuivre qui étaient primitivement associés au barreau B, et réciproquement, et j'ai opposé les couples résultant de cette nouvelle combinaison en conservant aux bains leurs températures primitives; j'ai trouvé que le couple formé avec le barreau de bismuth A avait exactement la même supériorité que dans le premier cas; cette double expérience, répétée un grand nombre de fois sur des couples différents, a toujours donné le même résultat.

32. De tout ce qui précède il résulte que les différences considérables qui existent entre les forces électromotrices de quelques-uns de mes couples (Bi — Cu), proviennent exclusivement du bismuth; je me suis servi, pour exécuter mes couples, de bismuth purifié au nitre, et ce bismuth n'est pas chimiquement pur; mais les matières étrangères qu'il peut retenir, doivent se trouver à peu près uniformément réparties dans les barreaux provenant d'une même fonte, et il me paraît présumable que les différences des forces électromotrices proviennent beaucoup moins de la présence de ces matières étrangères que de l'état de cristallisation et peut-être encore de l'oxydation du bismuth et de la répartition inégale de l'oxyde formé, dans la masse du métal; j'ai fait beaucoup de tentatives pour déterminer l'influence d'un refroidissement plus ou moins rapide des barreaux; j'en ai fondu dans des conditions très-variées; tantôt

je n'ai porté le bismuth qu'à une température peu élevée au-dessus du point de fusion, tantôt je l'ai chauffé jusqu'au rouge; j'ai employé successivement des moules presque froids et des moules très-fortement échauffés; je n'ai pas trouvé qu'aucune de ces circonstances exerçât une influence nettement tranchée sur les propriétés thermo-électriques des barreaux obtenus.

33. En résumé, je ne peux pas préciser la cause qui fait varier les propriétés du bismuth, mais je crois qu'il est extrêmement difficile d'obtenir plusieurs barreaux de ce métal qui soient complétement identiques, et cette difficulté doit, à mon avis, paraître toute naturelle, quand on se rappelle les anciennes expériences de Seebeck, Sturgeon et autres physiciens sur les courants produits dans un circuit exclusivement composé de bismuth ou d'antimoine; on sait qu'il suffit d'échauffer sur certains points un cadre de bismuth pour obtenir un courant capable de dévier une aiguille aimantée non astatique; ce fait n'a peut-être pas été bien observé dans tous ses détails (*voir* n° 142 et suiv.); mais le développement des courants est incontestable, et ces courants ne peuvent provenir que d'une hétérogénéité dans les diverses parties du circuit; or si l'on regarde comme impossible de couler une pièce dont toutes les parties soient homogènes, il ne doit pas être plus aisé d'obtenir une série de barreaux qui ne présentent aucune hétérogénéité.

34. Non-seulement il est très-rare que deux couples (Bi — Cu) différents aient exactement la même force électromotrice; mais il arrive très-souvent que les deux branches d'un même couple sont inégales; on peut constater ce fait par la méthode indiquée plus haut; après avoir opposé deux couples A et B et reconnu que A est supérieur à B, il suffit très-souvent de retourner A, c'est-à-dire de mettre dans le bain froid celui de ses contacts qui se trouvait dans

le bain chaud, et réciproquement, pour voir à son tour B devenir le plus fort. On peut, du reste, reconnaître l'inégalité des deux contacts d'une manière plus simple encore, qui consiste à n'employer qu'un seul couple et à faire plonger ses deux contacts dans un même bain (*fig.* 6), après avoir mis les deux fils de cuivre en communication avec un galvanomètre; on obtient très-fréquemment de cette façon un courant qui indique que l'une des branches est supérieure à l'autre. Tout courant disparaît, bien entendu, quand, au lieu de faire plonger dans le bain les deux contacts seulement, on immerge le couple tout entier.

L'observation qui précède conduit à cette conséquence, que lorsqu'on veut mesurer une série de forces électromotrices en prenant pour terme de comparaison le couple (Bi — Cu); il faut non-seulement opérer sur le même couple, mais encore avoir soin de le disposer toujours de la même manière, c'est-à-dire de placer toujours la même branche dans le plus chaud des deux bains employés.

35. Le couple (Bi — Cu) n'ayant pas une force électromotrice constante, il en résulte que, pour comparer entre eux les résultats obtenus avec deux couples (Bi — Cu) différents, il faut déterminer d'abord le rapport de ces deux couples en les comparant eux-mêmes à un couple d'une autre espèce, qui présente une force électromotrice invariable et qui puisse en conséquence servir de repère ou d'étalon.

36. Le mercure, le cuivre, l'argent et l'or étant les seuls métaux que l'on puisse aisément se procurer dans un état de pureté à peu près parfaite, c'est parmi les couples qu'ils forment que l'on doit chercher un étalon; de ces divers couples, le couple (Hg — Cu) est l'un des plus énergiques et les métaux qui le composent sont peut-être ceux qu'il est le plus facile d'obtenir dans un état bien déterminé; mais la liquidité du mercure, son oxydabilité et la propriété qu'il

a d'attaquer le cuivre, rendraient l'emploi du couple (Hg — Cu) difficile et peu sûr, je crois que les couples (Cu — Ag) et (Cu — Au) sont en définitive les meilleurs étalons que l'on puisse choisir. J'ai construit un certain nombre de ces couples et j'ai trouvé que ceux d'une même espèce étaient rigoureusement égaux entre eux; à la vérité les fils que j'ai employés provenaient tous du même lingot d'or ou du même lingot d'argent; le prix élevé de ces métaux ne m'a pas permis de comparer, comme il faudrait le faire, une série de fils provenant de lingots différents, tous réputés purs; mais je crois que les essais qui s'exécutent dans le laboratoire de la Monnaie de Paris, sont faits avec assez de précision pour que les métaux auxquels cet établissement assigne le titre de $\frac{1000}{1000}$ puissent être considérés comme des types invariables.

37. Les couples (Cu — Au) et (Cu — Ag) sont très-faibles, le dernier surtout; mais ce n'est là qu'un médiocre inconvénient; au lieu d'opérer sur un seul couple, on peut toujours employer une pile formée d'éléments plus ou moins nombreux; et l'emploi d'une telle pile permet même de modifier d'une manière avantageuse la méthode d'observation.

38. S'il était parfaitement démontré que le couple (Cu — Au) forme un repère absolument invariable, il serait facile de comparer par son intermédiaire deux séries de forces électromotrices mesurées avec deux couples (Bi—Cu) différents; j'ai trouvé que la force électromotrice de $\frac{(\mathrm{Cu}-\mathrm{Au})}{80-20}$ était égale à $0,96\,\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Cu})}{21-20}$, en me servant du couple (Bi — Cu) que j'ai employé dans toutes mes autres recherches; si un autre observateur se servant d'un autre couple (Bi — Cu) trouvait que la force électromotrice de $\frac{\mathrm{Cu}-\mathrm{Au}}{80-20}$ rapportée à cet autre couple pris pour unité doit

être exprimée par le nombre E, il est clair que le rapport de la force électromotrice du couple (Bi — Cu) qui m'a servi d'échelle à celle de l'autre couple employé par le second observateur serait $\frac{E}{0,96}$, et par conséquent, pour ramener à mon unité toutes les mesures prises avec la sienne, il suffirait à ce second observateur de multiplier tous ses nombres par le coefficient constant $\frac{0,96}{E}$.

39. Le couple (Cu — Au) n'est pas seulement propre à servir d'étalon pour comparer deux échelles, on pourrait le prendre lui-même pour échelle dans un grand nombre de cas, en mettant de côté le couple (Bi — Cu); car sa force électromotrice est proportionnelle à la différence des températures de ses contacts, non-seulement entre les limites de 20 et de 100, mais entre 20 et 300 au moins (n° 75); je n'ai pas pu songer du reste à tirer parti de cette propriété, parce que je ne l'ai constatée qu'en terminant mon travail.

40. Les dimensions d'un couple thermo-électrique ne peuvent pas modifier sa force électromotrice, en ce sens qu'elles ne changent point la relation qui lie la force électromotrice à la température du contact; mais malheureusement il est impossible de mesurer directement cette température; on est obligé d'admettre qu'elle ne diffère point de celle du bain liquide ou gazeux dont on se sert pour échauffer le contact, et en fait elle en diffère toujours plus ou moins; or on conçoit que l'écart entre la véritable température d'un contact et celle du bain où il est plongé, doit être d'autant plus grande, que la section des fils ou des tiges qui composent le couple est plus considérable; il est donc nécessaire de réduire autant que possible cette section, et c'est là une des raisons qui m'ont empêché de prendre pour couple normal le couple bismuth et antimoine; l'antimoine ne pouvant pas être obtenu en barreaux longs et déliés, j'ai

représenté, *fig.* 7, le couple (Bi — Cu) qui m'a servi dans toutes mes recherches de terme de comparaison; les fils de cuivre qui en font partie ont un demi-millimètre environ de diamètre; on pourra remarquer que les dimensions cotées sont précisément celles qu'indique M. Jules Regnauld (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 466); mais cette coïncidence, assez singulière, est purement fortuite; car le moule qui a servi à couler mes barreaux de bismuth a été exécuté plus d'un an avant la publication du premier travail de M. Jules Regnauld.

41. A l'exemple de M. Victor Regnault, j'ai représenté graphiquement les résultats de mes expériences, et toutes mes courbes, à l'exception de deux (1), ont été tracées de la même manière et avec les mêmes échelles. J'ai pris constamment pour abscisses les températures du contact chaud du couple étudié, et chaque division du canevas (*fig.* 30 et 31) correspond à 10° centigrades (j'ai toujours supposé, comme je l'ai déjà dit, que le contact froid était invariablement maintenu à la température de 20°); les ordonnées représentent les forces électromotrices correspondant aux diverses températures, l'unité de force électromotrice étant la force que produit mon couple normal (Bi — Cu) lorsque ses deux soudures offrent une différence de température de 1°; l'unité de force est représentée par une division du canevas.

Il est aisé de comprendre comment toutes les questions qui peuvent être posées relativement à la force électromotrice d'un couple peuvent être résolues au moyen de la courbe dont je viens d'indiquer la construction; supposons qu'on demande la force électromotrice du couple dans le

---

(1) Celles qui représentent les forces électromotrices des couples (Bi — Cu) et (Bi — Sb). L'échelle particulière adoptée pour ces deux courbes sera indiquée dans les nos 83 et 87.

cas où ses deux contacts sont à des températures quelconques T et t; on prendra (*fig.* 8) $OQ = T$, $OP = t$; par les points P et Q, on mènera les verticales NQ et PM jusqu'à la rencontre de la courbe : la différence des ordonnées NQ et PM représentera la force électromotrice cherchée.

42. M. Victor Regnault (1), qui a fait des recherches très-étendues sur les forces électromotrices de divers couples thermo-électriques et qui s'est servi d'un procédé de mesure peu différent de celui que j'ai adopté moi-même, fait connaître dans les termes suivants les difficultés qu'il a rencontrées : « Les circonstances étant en apparence identiques dans ces diverses séries d'expériences, les courbes qui s'y rapportent devraient se superposer; cependant il n'en est pas ainsi : dans quelques cas la courbe présente une régularité très-satisfaisante dans toute son étendue; dans d'autres cas au contraire et sans qu'il soit possible d'en reconnaître la cause, il se fait un saut brusque en un point, et la seconde partie de la courbe ne se raccorde plus avec la première; rarement les courbes fournies par deux séries d'expériences se rapprochent suffisamment pour qu'il soit possible d'attribuer les différences aux erreurs d'observation et de considérer les deux courbes comme l'expression d'un même phénomène. »

Je suis arrivé à des résultats aussi discordants et plus discordants très-probablement que ceux qui ont été obtenus par M. V. Regnault; mais les anomalies que j'ai observées dans le cours de mes expériences n'ont pas en général le caractère signalé dans le passage que je viens de citer; les points qui ont servi à déterminer mes courbes ont été marqués sur les tracés par de petites croix (2), et l'on

(1) *Expériences pour déterminer les principales lois et les données*, etc., p. 240-259.

(2) J'ai effectivement marqué tous les points fournis par l'observation sur les tracés graphiques qui ont été joints au Mémoire présenté à l'Académie.

peut voir par conséquent avec quel degré d'exactitude ces courbes représentent les résultats de l'observation; or si l'on prend l'une d'elles au hasard, la courbe (Zn — Fe) par exemple, on voit que les points qui ont servi à la tracer ne s'alignent suivant aucune direction régulière; ils sont distribués sur une zone dont la courbe forme la ligne moyenne; mais quand cette ligne moyenne a été une fois déterminée par un nombre d'observations un peu considérable, on est sûr que tous les nouveaux points que l'on pourra déterminer viendront se ranger dans son voisinage; d'après cela, il me paraît certain que l'éparpillement des points dépend exclusivement des erreurs d'observation, que la loi qui lie la force électromotrice à la température n'a rien d'indéterminé, et qu'elle est figurée avec assez d'exactitude par la ligne qui représente la moyenne des observations.

43. J'ai cru d'abord que la force électromotrice pouvait être modifiée par le mode de contact et varier avec la nature de la soudure employée; mais après avoir fait une multitude d'expériences dans le but d'apprécier les variations qui pouvaient dépendre de cette circonstance, j'ai trouvé qu'en définitive elle n'exerce aucune influence, au moins directe, sur les résultats obtenus; et en effet il doit en être ainsi d'après les principes que j'ai posés en commen-

---

J'ai pu donner cette indication, parce que les courbes ont été exécutées sur une grande échelle et que chaque feuille en contient deux ou trois seulement. Mais il eût été sans intérêt de reproduire ici tous ces détails de tracé, dont l'exécution eût été extrêmement coûteuse. En conséquence, j'ai réuni en deux groupes (*fig.* 30 et 31) toutes les courbes obtenues et j'ai supprimé les indications de points. Seulement, pour qu'on puisse juger de la régularité avec laquelle ils se distribuent, j'ai donné comme spécimen (*fig.* 32) un arc de la courbe (Zn — Fe) avec l'indication des points qui ont servi à le déterminer. Pour cette *fig.* 32, l'échelle des abscisses est de 1 millimètre pour 1° de température et l'échelle des ordonnées de 10 millimètres pour une unité de force électromotrice : les valeurs numériques qui ont servi à construire l'arc de la *fig.* 32 sont inscrites dans le tableau n° I du n° 54.

cant ; car si l'on réunit, par exemple, un fil de fer et un fil de platine au moyen d'une soudure à l'argent, la somme des forces (Pt — Ag) et (Ag — Fe) sera toujours rigoureusement égale à la force (Pt — Fe), qui serait seule développée si un contact était directement établi entre les métaux platine et fer ; seulement, quand on fait usage d'une soudure, il faut que les deux contacts établis entre les métaux que l'on veut réunir soient rigoureusement à la même température.

Pour satisfaire à cette condition, voici la disposition que j'ai adoptée toutes les fois que j'ai opéré sur des métaux qu'il était possible de réduire en fils. Le métal ou l'alliage destiné à servir de soudure remplit le fond d'un tube mince en verre de 6 à 7 millimètres de diamètre (*fig.* 9) et y forme tantôt un bain liquide, tantôt un culot solide de 18 à 20 millimètres de hauteur ; les deux fils que je veux réunir sont plongés au milieu de cette petite masse de soudure ; j'enferme l'un des deux dans un petit tube, afin de prévenir les contacts accidentels qui pouraient s'établir entre les deux fils en dehors de la soudure.

J'ai employé comme soudures des corps différents, de l'étain, du zinc, du mercure, des alliages et des amalgames très-variés de plomb et de zinc : je n'ai jamais trouvé que la substitution d'une soudure à une autre modifiât d'une manière nettement appréciable les résultats obtenus.

44. A la vérité, quand j'ai essayé d'établir un contact direct entre les métaux d'un couple et de remplacer le petit bain de soudure placé au fond du tube par un bain d'huile d'olive, j'ai vu constamment la force électromotrice s'affaiblir d'une manière sensible ; mais cet affaiblissement provient, comme je le dirai tout à l'heure, de ce que l'huile conduit la chaleur moins bien que les métaux.

45. La distribution irrégulière des points qui représentent les résultats de mes expériences me paraît provenir

principalement, sinon exclusivement, de deux causes : 1° de ce qu'on ne peut pas déterminer exactement l'instant précis où le couple normal fait équilibre au couple que l'on étudie; 2° de ce que les températures véritables des contacts diffèrent toujours plus ou moins de celles que les thermomètres accusent.

46. Les erreurs qui résultent de la première de ces deux causes n'ont jamais une grande importance, du moins quand les observations sont faites par des personnes un peu exercées, et elles ne peuvent pas affecter la ligne moyenne dont j'ai parlé plus haut; car si, par suite de l'incertitude où l'on est sur l'instant précis où l'équilibre s'établit entre les deux couples comparés, l'on est exposé à lire trop tôt les thermomètres, il y a des chances égales pour qu'on les lise trop tard, et les erreurs qui peuvent résulter de là doivent se compenser, en définitive, quand les observations sont un peu multipliées.

47. Les erreurs qui proviennent de la détermination inexacte de la température des contacts ont une importance plus grande et peuvent affecter la position et la forme de la ligne moyenne. Je vais citer quelques expériences très-simples qui feront voir combien il est difficile de connaître avec exactitude la température d'un contact.

Si l'on dispose dans un même bain d'eau bouillante deux tubes de verre remplis l'un de mercure, l'autre d'huile d'olive, et qu'on compare les températures des deux liquides, on trouve constamment que la température du mercure est un peu supérieure à celle de l'huile ; la manière la plus simple de constater ce fait consiste à introduire dans chacun des deux tubes l'une des soudures d'un couple thermo-électrique et à mettre le couple en rapport avec un galvanomètre; on obtient toujours ainsi un courant très-marqué dont la direction indique que le mercure est plus chaud que l'huile; si l'on compare de la même manière aux tubes rem-

plis d'huile et de mercure un troisième tube complétement clos et rempli d'air seulement, on trouve que le gaz contenu est moins chaud que le mercure ou même que l'huile.

J'ai employé pour ces expériences un petit couple (Cu — Fe) formé de fils de $\frac{1}{3}$ de millimètre environ; les contacts étaient placés dans des tubes très-minces dont le diamètre était de 2 millimètres au plus; je me suis assuré que ce petit couple ne produisait pas de courant lorsque les tubes qui recevaient ses branches contenaient tous deux du mercure, ou tous deux de l'huile; le courant obtenu, lorsque ces mêmes tubes renferment des fluides différents, ne peut donc être attribué qu'à l'inégalité des températures de ces fluides, et comme il est évident que la température du mercure est tout au plus égale à celle du bain d'eau bouillante, il est certain que la température de l'huile et celle de l'air sont plus basses que celle de ce même bain.

48. Dans les expériences que je viens de citer, la température du bain qui recevait les trois tubes comparés, était stationnaire; lorsque cette température varie et qu'elle va en augmentant, l'écart entre les températures du mercure, de l'huile et de l'air est plus grand encore que dans le cas où le bain est stationnaire; quand au contraire le bain se refroidit, la différence entre les températures des différents fluides diminue et peut même changer de signe quand le refroidissement du bain est rapide.

49. D'après ce qui précède, on voit que, dans les expériences relatives à la mesure des forces électromotrices, la température des bains que l'on emploie peut différer sensiblement de celle des contacts qui s'y trouvent plongés, lorsque ces contacts sont maintenus dans des tubes remplis d'huile; c'est pour cette raison que j'ai pris le parti de supprimer l'huile et de placer au fond des tubes de contact une masse métallique, solide ou liquide, qui sert tout à la fois à souder les métaux sur lesquels on veut opérer

et à leur transmettre la température du bain environnant.

50. Mais lors même que l'on adopte cette disposition, l'on n'est pas encore certain que la température du tube de contact soit rigoureusement égale à celle du thermomètre placé près de lui, du moins lorsqu'on emploie, comme je l'ai fait, une étuve pour chauffer le tube et le thermomètre; j'ai toujours eu soin que la masse de métal placée au fond du tube de contact présentât à peu près le même volume que le réservoir du thermomètre qui devait donner sa température; mais, malgré cette précaution, j'ai presque constamment trouvé que la température véritable du contact était *en retard* par rapport au thermomètre; je veux dire par là que quand l'étuve s'échauffait, la température réelle du contact était au-dessous de celle qui était indiquée par le thermomètre et qu'elle était au contraire au-dessus quand l'étuve se refroidissait.

Ce fait paraît du moins ressortir de l'examen des résultats obtenus; il est aisé de voir comment les erreurs de température doivent modifier la courbe qui représente la loi des forces électromotrices; quand cette courbe est ascendante, il est clair qu'une erreur de température *en plus* a pour effet de l'abaisser; supposons en effet que la courbe AML (*fig.* 10) représente la véritable loi des forces électromotrices et soient LP et MQ les ordonnées correspondant aux températures 200 et 195°; si, au moment où le thermomètre marque 200°, la température véritable du contact est seulement 195°, la force électromotrice fournie par l'observation sera MQ; mais, comme on supposera que cette force se rapporte à la température 200, ce sera sur la ligne LP qu'on portera la valeur trouvée EP = MQ; il en résultera que la courbe, au lieu de passer en O, passera en E : elle sera abaissée par conséquent; on ferait voir absolument de la même manière qu'une erreur de température *en plus*

doit au contraire relever la courbe quand celle-ci va en se rapprochant de l'axe des x. D'après cela, on voit ce qui doit arriver s'il est vrai, comme je l'ai dit plus haut, que la température de contact soit toujours en retard sur le thermomètre; quand l'étuve s'échauffera, il y aura toujours erreur *en plus* sur la température observée, et par conséquent, d'après ce que je viens de dire, les portions de courbe obtenues seront trop basses ou trop hautes, suivant qu'elles iront en s'élevant ou en s'abaissant par rapport à l'axe des x; quand au contraire l'étuve se refroidira, il y aura toujours erreur *en moins* sur la température observée, et par conséquent les portions de la courbe obtenues seront trop hautes ou trop basses, suivant que les branches de courbe seront ascendantes ou descendantes; or j'ai reconnu qu'en réalité les choses se passaient presque toujours comme je viens de le dire; il paraît donc certain que dans mes expériences les températures du contact placé dans l'étuve n'ont pas été accusées d'une manière complétement exacte par le thermomètre de cette étuve; j'ai eu soin, à la vérité, de diriger les expériences de telle manière, qu'une partie des observations fût prise pendant l'échauffement de l'étuve et une autre partie pendant son refroidissement; mais il n'est pas certain que la température du contact soit exactement celle du thermomètre, même lorsque la température de l'étuve est stationnaire, de sorte qu'il reste une certaine incertitude sur la forme et la position de la ligne moyenne; cette incertitude ne me paraît exister que pour les portions de courbe dont la détermination a exigé l'emploi de l'étuve; celles qui ont été obtenues en faisant exclusivement usage de bains d'eau, représentent, je crois, d'une manière à fort peu près exacte, les forces électromotrices des couples sur lesquels j'ai opéré.

51. Les considérations qui précèdent conduisent à cette conclusion : que, pour arriver à connaître exactement la

température des contacts, il faudrait n'opérer que sur des couples formés de fils fins et se servir, pour les échauffer, de bains métalliques, dans lesquels on ferait plonger, en même temps que les couples, les thermomètres destinés à indiquer leur température; la première de ces deux conditions est facile à remplir; mais l'emploi des bains métalliques comporte quelques difficultés; je me suis servi pour quelques expériences d'un bain de mercure, et comme je l'avais prévu, j'ai obtenu des résultats plus concordants qu'avec l'étuve; mais comme mes appareils n'étaient pas disposés de manière à me mettre à l'abri des vapeurs mercurielles, ces vapeurs m'ont incommodé et cette raison m'a déterminé à adopter définitivement l'étuve comme moyen de chauffage pour les hautes températures; mais je reste persuadé que l'emploi des bains métalliques offrirait de grands avantages et je suppose qu'au moyen d'installations convenables on pourrait venir à bout de prévenir tout dégagement nuisible de vapeurs.

52. Si les erreurs de température dont je viens de parler peuvent modifier légèrement les courbes obtenues, elles n'en peuvent pas toutefois changer la forme générale, et cette forme générale est, à mon avis, tout ce que l'on peut désirer connaître, car, il faut bien le remarquer, quand on serait parvenu à déterminer d'une manière complétement exacte la courbe relative à un couple d'une certaine espèce, (Pt — Fe) par exemple, cette courbe ne serait exacte que pour le couple qui aurait servi à la construire; elle ne le serait plus, généralement du moins, pour un second couple (Pt — Fe) formé d'autres fils.

Comme je l'ai dit en commençant, tout l'intérêt de mes recherches me paraît résider dans la vérification de la loi que j'ai déduite à priori de mon hypothèse fondamentale, et il est clair que cette vérification ne cesserait pas d'être rigoureuse, quand même les températures des contacts

auraient été mesurées beaucoup plus inexactement qu'elles ne l'ont été; supposons, par exemple, que la force électromotrice obtenue pour $\frac{(Pt - Fe)}{(200 - 20)}$ appartienne réellement à $\frac{(Pt - Fe)}{(190 - 20)}$; comme toutes les expériences ont été conduites de la même manière, la force attribuée à $\frac{(Cu - Fe)}{(200 - 20)}$ sera également la force véritable de $\frac{(Cu - Fe)}{(190 - 20)}$, et la force attribuée à $\frac{(Pt - Cu)}{(200 - 20)}$ celle de $\frac{(Pt - Cu)}{(190 - 20)}$; et puisque j'ai trouvé

$$\frac{(Pt - Fe)}{(200 - 20)} = \frac{(Pt - Cu)}{(200 - 20)} + \frac{(Cu - Fe)}{(200 - 20)},$$

l'on aura, en faisant la correction des températures,

$$\frac{(Pt - Fe)}{(190 - 20)} = \frac{(Pt - Cu)}{(190 - 20)} + \frac{(Cu - Fe)}{(190 - 20)};$$

la relation qu'il s'agit de constater subsistera toujours.

CHAPITRE III.

Disposition des tableaux (53). — *Observations relatives au renversement du courant* (56-61). — (Bi — Cu) (81-84). — (Bi — Sb) (85-90). — (Hg — Cu) (77-80). — (Pt — Cu) (71). — (Pt — Fe) (70). — (Pb — Cu) (67). — (Pb — Fe) (66). — (Sn — Pb) (69). — (Sn — Fe) (68). — (Cu — Ag) (73). — (Cu — Au) (75). — (Cu — Zn) (63-65). — (Cu — Fe) (62). — (Ag — Au) (76). — (Ag — Fe) (72). — (Au — Fe) (74). — (Zn — Fe) (54-60).

53. Les résultats numériques des expériences que j'ai faites sur les dix-sept couples différents que j'ai étudiés, se

trouvent renfermés dans les tableaux placés à la fin de ce chapitre (1).

Comme je l'ai précédemment indiqué, je me suis servi tantôt d'un bain d'eau et tantôt d'un bain d'air (d'une étuve) pour échauffer l'un des contacts des couples mis en expérience; j'ai cru devoir séparer les résultats obtenus par l'une ou l'autre méthode; en conséquence chaque couple a fourni généralement deux tableaux : l'un, celui qui porte le numéro d'ordre le moins élevé, contient les résultats obtenus en faisant usage du bain d'eau; dans l'autre se trouvent les résultats des expériences faites avec l'étuve.

Chaque tableau contient souvent un grand nombre de séries qui ont été exécutées quelquefois à des époques très-éloignées les unes des autres; mais les résultats ont été inscrits dans l'ordre où ils ont été obtenus, de sorte que dans le tableau qui contient les expériences faites avec l'étuve, on peut toujours voir si la température de l'étuve était croissante ou décroissante au moment de l'observation, et constater l'influence que cette circonstance exerce.

Tous les tableaux ont été disposés sur le même plan. La première colonne, qui porte en tête la lettre t, contient la température du bain froid. La température t est celle des contacts *froids*, des deux couples comparés (du couple mis en expérience et du couple (Bi — Cu) qui m'a servi d'échelle). La deuxième colonne renferme les températures T du bain intermédiaire; la température T est celle du contact *chaud* du couple échelle (Bi — Cu). La troisième co-

---

(1) Le nombre de mes expériences s'élevant à environ 2400, il eût été impossible de publier ici la totalité des tableaux qui contiennent les résultats numériques obtenus. Ces tableaux d'ailleurs n'auraient rien appris au lecteur que les tracés graphiques des *fig.* 30 et 31 ne puissent lui apprendre. Ce ne sont à proprement parler que des pièces justificatives. En conséquence je me bornerai à faire connaître (n° 54) une partie des nombres relatifs au couple (Zn — Fe). Ces nombres, pris au hasard dans la série complète, suffiront pour que l'on puisse voir avec quel degré d'exactitude les tracés graphiques représentent les résultats de l'observation.

lonne indique la température θ du bain chaud ou de l'étuve : c'est la température du contact *chaud* du couple étudié ; dans les expériences où j'ai fait usage de l'étuve, la température directement indiquée par le thermomètre ne pouvait pas être considérée comme étant celle de l'étuve, parce qu'une portion seulement de la colonne thermométrique s'y trouvait plongée ; j'ai fait subir aux nombres observés la correction qu'exigeait ce plongement incomplet, et ce sont les températures corrigées qui se trouvent inscrites dans la colonne θ. Les nombres inscrits dans la quatrième colonne représentent la *force électromotrice moyenne* entre les limites de température t et θ ; c'est la force électromotrice qui correspondrait à une différence de température de 1° entre les deux contacts du couple étudié, si la force électromotrice variait proportionnellement à la différence des températures des deux contacts entre les limites t et θ ; l'unité de force électromotrice est, comme je l'ai dit chap. II, la force électromotrice du couple (Bi — Cu), correspondant à une différence de 1° entre les températures des deux contacts de ce couple. D'après cela

$$E = \frac{T - t}{\theta - t}.$$

La cinquième colonne marquée x contient les températures du contact chaud qui ont été prises pour abscisses dans le tracé des courbes ; quand θ est un nombre entier, x ne diffère point de θ ; quand θ est un nombre fractionnaire, x est le nombre entier le plus voisin. La sixième colonne renferme les ordonnées y correspondant aux abscisses x ; pour obtenir l'ordonnée y, il suffit de multiplier par 10 la force électromotrice que prend le couple étudié, quand ses deux contacts sont l'un à 20° et l'autre à la température x ; d'après cela

$$y = 10\,E\,(x - 20).$$

54. (Zn — Fe). — Le couple dont je me suis servi pour

exécuter les expériences dont je vais faire connaître les résultats était composé d'un fil de fer et d'un fil de zinc réunis au moyen d'une certaine quantité d'amalgame de zinc; l'amalgame employé était solide à la température ordinaire, mais fondait vers 70°; le fil de fer avait environ 2 millimètres de diamètre; il était bien recuit; je l'ai employé dans l'état où il m'a été fourni par le commerce; le fil de zinc avait 1 millimètre de diamètre. Avant de le faire servir à mes expériences, je l'ai maintenu pendant plusieurs heures à une température voisine de 300°. Cet échauffement préalable a pour effet de donner au métal une texture cristalline et de le rendre plus cassant que le zinc du commerce, qui a été recuit à une température beaucoup moins élevée; mais on conçoit que la température devant varier dans le cours des expériences de 20 à 300°, il était indispensable d'amener d'abord le métal à l'état de texture que devait lui faire prendre la plus élevée des températures qu'il aurait à supporter, autrement l'arrangement moléculaire se serait modifié continuellement pendant la durée même des expériences et aurait modifié en même temps la force électromotrice. L'échauffement préalable ne s'oppose pas sans doute complétement à tout changement ultérieur de texture, mais il empêche que les variations ne soient considérables.

Les résultats des observations se trouvent consignés dans les tableaux n° 1 et n° 2. Le tableau n° 1, conformément au plan indiqué n° 53, renferme les résultats qui ont été obtenus en échauffant le contact (Zn — Fe) au moyen d'un bain d'eau. Le tableau n° 2 contient les résultats des expérience dans lesquelles le bain d'eau a été remplacé par l'étuve.

Tableau n° 1. — (Zn Fe).

t.	T.	θ.	E.	*x*.	*y*.
18,4	27,6	99,5	0,1134	99	89,5
18,0	27,1	98,3	0,1133	98	88,3
18,9	28,0	99,9	0,1123	100	89,8
19,0	28,1	99,9	0,1124	100	89,9
19,1	28,1	99,3	0,1122	99	88,6
19,6	28,3	98,1	0,1108	98	86,4
20,0	29,0	100,5	0,1118	100	89,4
19,2	28,4	100,3	0,1134	100	90,7
19,7	28,7	99,2	0,1132	99	89,4
20,2	28,4	92,3	0,1137	92	81,8
20,3	29,0	95,4	0,1158	95	86,8
20,4	29,1	97,3	0,1131	97	87,0
20,5	29,2	96,7	0,1141	97	87,8
19,9	28,7	97,7	0,1131	98	88,2
20,0	26,8	75,7	0,1220	76	68,3
20,1	27,7	83,3	0,1202	83	75,7
20,2	28,2	88,4	0,1173	88	79,7
20,2	28,2	89,6	0,1152	90	80,6
20,3	26,3	69,3	0,1224	69	59,9
20,3	26,7	72,3	0,1230	72	63,9
20,3	27,0	75,2	0,1220	75	67,1
20,3	27,1	77,2	0,1195	77	68,1
20,3	24,9	56,2	0,1281	56	46,1
20,3	25,2	59,3	0,1256	59	48,9
20,4	25,8	62,8	0,1273	63	54,7
20,4	26,0	66,1	0,1225	66	56,3
20,4	26,2	67,9	0,1221	68	58,6
20,4	26,4	69,7	0,1217	70	60,8
20,4	24,5	52,3	0,1285	52	41,1
20,4	25,0	56,2	0,1284	56	46,2
20,3	25,2	58,8	0,1272	59	49,6
20,4	25,1	57,6	0,1263	58	47,9
20,3	22,4	36,5	0,1296	36	20,7
20,3	22,7	38,2	0,1340	38	24,1
20,2	22,9	40,6	0,1323	41	27,7
20,2	23,4	44,7	0,1306	45	32,6
20,2	23,7	47,6	0,1277	48	35,7
20,1	24,0	50,1	0,1300	50	39,0
20,0	24,6	55,5	0,1295	55	45,3
20,0	24,9	57,9	0,1292	58	49,0
20,0	22,4	38,7	0,1283	39	24,3
19,9	22,8	42,4	0,1288	42	28,3
19,8	23,0	44,2	0,1311	44	31,4
19,8	23,0	45,4	0,1250	45	31,2
20,1	24,2	52,0	0,1285	52	41,1
19,9	22,7	40,5	0,1359	40	27,1
19,7	23,2	46,8	0,1291	47	34,8
19,6	23,2	47,6	0,1285	48	35,9

TABLEAU N° 2. — (Zn Fe).

t.	T.	θ.	E.	x.	y.
19,1	31,5	162,3	0,867	162	123,1
19,1	32,0	180,0	0,801	180	128,1
18,9	32,0	184,2	0,792	184	129,8
18,8	31,9	182,1	0,802	182	129,9
18,7	31,7	175,3	0,830	175	128,6
18,5	31,4	168,5	0,860	168	127,2
18,4	30,9	150,8	0,944	151	123,6
18,3	29,6	127,1	1,038	127	111,0
18,4	29,4	128,1	1,002	128	108,2
18,3	29,6	132,2	0,992	132	111,1
18,3	29,8	136,3	0,974	136	112,9
18,3	30,1	144,9	0,932	145	116,5
18,3	30,7	157,1	0,893	157	122,3
18,3	31,0	168,5	0,845	168	125,0
18,4	31,5	182,1	0,800	182	129,6
18,4	31,7	190,8	0,771	191	131,8
18,4	31,8	196,3	0,753	196	132,5
18,4	31,8	202,1	0,729	202	132,6
18,4	31,7	206,6	0,706	207	132,0
18,4	31,7	208,4	0,700	208	131,6
18,5	31,7	209,5	0,691	209	130,5
18,6	31,7	208,5	0,689	208	129,5
18,6	32,0	197,9	0,710	198	132,9
18,6	31,8	204,4	0,747	204	130,6
18,6	32,0	189,5	0,784	189	132,4
18,7	31,9	183,2	0,802	183	130,7
18,7	31,8	175,8	0,833	176	129,9
18,7	31,4	160,2	0,897	160	125,5
18,7	31,1	151,1	0,936	151	122,7
18,7	30,8	143,6	0,968	144	120,0
19,9	32,6	236,5	0,526	236	126,5
20,1	32,4	248,9	0,537	249	122,9
20,2	32,1	255,3	0,506	255	118,9
20,4	31,8	260,7	0,474	261	114,2
20,6	31,4	268,3	0,436	268	108,1
20,7	30,7	279,0	0,387	279	101,2
20,8	30,7	286,0	0,373	286	99,2
20,8	30,9	282,0	0,386	282	101,1
20,8	31,1	280,1	0,397	280	103,2
20,8	31,2	273,6	0,415	274	105,4
20,8	31,7	267,0	0,442	267	109,1
20,7	33,4	226,5	0,617	226	127,1
20,7	33,4	222,0	0,630	222	127,2
20,7	33,6	211,6	0,675	212	129,6
20,7	33,8	204,2	0,713	204	131,1
20,6	33,7	208,9	0,695	209	131,3
20,6	33,6	223,3	0,641	223	130,1
20,6	31,7	266,0	0,452	266	111,1
20 6	30,8	282,2	0,389	282	101,9
20,5	30,1	289,8	0,356	290	96,1
20,5	29,6	294,2	0,331	294	90,6
20,5	29,9	290,9	0,351	291	95,1

55. Bien que les points déterminés au moyen des coordonnées des tableaux (*fig.* 32) soient assez mal alignés, cependant l'on reconnaît aisément que l'axe de la zone sur laquelle ils se trouvent éparpillés est une ligne qui a les allures de l'hyperbole ; j'ai donc été tout naturellement conduit à chercher si cette courbe n'était pas effectivement un arc d'hyperbole ; pour cela, j'ai déterminé l'équation d'une courbe du second degré assujettie à passer par un certain nombre de points choisis. J'ai tracé la courbe représentée par cette équation ; j'ai obtenu ainsi l'hyperbole que l'on voit, sur la *fig.* 30, marquée (Zn—Fe). Cette courbe s'écarte aussi peu que possible de l'ensemble des points fournis par l'observation ; on peut donc la regarder comme représentant la force électromotrice du couple (Zn—Fe).

Le sommet de l'hyperbole a pour coordonnées $x = 198$, $y = 131$. Son équation, rapportée aux axes passant par ce sommet, est en prenant le millimètre pour unité de longueur

$$y^2 = 0,1482x^2 + 222,44\,x.$$

56. Comme les observations ne s'étendent pas au delà de 300°, l'on n'est pas certain qu'au delà de cette limite la courbe continue à représenter la force électromotrice ; mais si elle les représentait effectivement jusqu'à 400°, il en résulterait qu'à la température de 376° le couple (Zn—Fe) ne doit plus donner de courant du tout.

Je n'ai pas pu vérifier si la force électromotrice du couple devient effectivement nulle, lorsque la température du contact chaud est portée à 376° ; cette vérification ne pouvait être faite avec le thermomètre à mercure ; mais j'ai constaté que le courant change de direction quand le contact chaud franchit une certaine limite de température moins élevée que la température de la fusion du zinc.

57. Le couple (Zn—Fe) n'est pas le seul qui jouisse de la propriété de donner ainsi des courants dont la direction

change avec la température du contact chaud. Nous verrons plus loin qu'un assez grand nombre d'autres couples jouissent de la même propriété; et depuis longtemps M. Becquerel a observé le fait du renversement du courant sur le couple (Cu — Fe); mais ce fait remarquable ne me paraît pas avoir été jusqu'ici convenablement interprété. Sa signification ne saurait être douteuse, quand on se place au point de vue que j'ai adopté. Si le couple (Zn — Fe) cesse de donner un courant lorsque l'un de ses contacts est à la température de 20° et l'autre à celle de 376°, ce n'est pas que le zinc et le fer perdent la faculté de développer de l'électricité par leur contact mutuel à la température de 376°; c'est parce que les deux forces antagonistes qui résultent des deux contacts établis, l'un à 20°, l'autre à 376°, sont précisément égales entre elles, car, il est important de le remarquer, pour que le renversement s'effectue au moment où le contact chaud arrive à 376°, il est indispensable que le contact froid soit maintenu à 20°. La température de 376° n'a rien du tout de remarquable; toute autre température, pourvu qu'elle soit au-dessus de celle qui correspond à la force électromotrice maxima, devient un point de renversement, pour peu qu'on dispose convenablement de la température du contact froid.

58. Proposons-nous, par exemple, de déterminer la température à laquelle il faudrait maintenir le contact froid pour que le changement de direction du courant s'opérât au moment où le contact chaud atteint 300°; si nous menons par le point A de la courbe qui a pour abscisse 300 (*fig.* 30), l'horizontale AB, il est évident que la température correspondant au second point d'intersection de la droite et de la courbe sera la température cherchée du contact froid; dans le cas choisi cette température serait 96°. Si le contact froid était maintenu à 100°, le courant deviendrait nul quand le contact chaud atteindrait 295°; l'exactitude de cette der-

nière conclusion a été vérifiée par une observation directe; l'un des contacts du couple (Zn — Fe) ayant été placé dans un bain d'eau bouillante et l'autre contact dans l'étuve qui m'a servi pour toutes mes recherches, j'ai échauffé graduellement cette étuve et j'ai noté la température de son thermomètre au moment où le courant fourni par le couple (Zn — Fe) changeait de direction; cette température a été 296°,3; l'étuve ayant été ensuite refroidie, j'ai observé de nouveau la température correspondant au changement de direction et j'ai trouvé cette fois 290,9; la moyenne des deux températures observées est 293,5, nombre très-voisin de celui que fournit la courbe des forces électromotrices.

59. L'on voit que la température à laquelle il faut porter le contact chaud pour produire le renversement du courant ne peut pas être déterminée d'une manière absolue, qu'elle varie avec la température du contact froid; il n'en est pas ainsi de la température du contact chaud qui correspond au maximum de force électromotrice : celle-là est absolument indépendante de la température du contact froid; quand ce dernier contact est maintenu à 20°, la force électromotrice atteint son maximum quand le contact chaud est porté à 198° et la valeur de ce maximum est 131°; si le contact froid était maintenu à 100°, la courbe des forces électromotrices ne serait nullement changée; seulement il faudrait déplacer l'axe des x parallèlement à lui-même et le faire passer par le point de la courbe correspondant à la température 100°; ce déplacement aurait pour effet de diminuer la grandeur de la force électromotrice maximum; elle se trouverait réduite de 131° à 41°,5; mais elle se produirait toujours à la même température de 198°.

60. D'après les idées théoriques que j'ai exposées, la force électromotrice d'un couple doit toujours être considérée comme la différence des deux forces opposées provenant des deux contacts; mais quand on suppose que la tempéra-

ture du contact chaud varie seule, la force électromotrice qui résulte du contact froid reste constamment la même, et par conséquent la température qui porte à son maximum la force électromotrice individuelle du contact chaud, porte aussi à son maximum la force électromotrice du couple lui-même, quelle que soit la température du contact froid.

61. Nous venons de voir qu'il est aisé de se rendre compte de toutes les circonstances dans lesquelles se produit le renversement du courant, quand on fait dépendre d'une action de contact les courants thermo-électriques; voyons maintenant s'il serait possible d'expliquer les faits observés d'après la théorie des flux de chaleur.

Cette théorie repose sur l'idée fondamentale que voici : lorsque l'on échauffe un point A d'un circuit fermé ACED (*fig.* 11), et que la chaleur se propage inégalement à droite et à gauche de ce point, le circuit est parcouru par un courant électrique qui, partant de A, se dirige du même côté que le plus grand des deux flux de chaleur.

Essayons d'expliquer au moyen de ce principe les changements de direction que présente le courant du couple (Zn — Fe); si nous supposons (ce qu'il est évidemment permis de faire) que le contact froid se trouve à la température ambiante, il n'y aura pas de flux de chaleur, et partant pas de force électromotrice émanant de ce contact; le courant proviendra donc exclusivement de l'inégalité des flux de chaleur qui se propagent à droite et à gauche du contact chaud; or si le contact froid est à 20°, l'observation prouve que le courant marche du zinc au fer à travers le contact chaud, quand la température de ce contact est au-dessous de 376° et qu'au contraire le courant marche du fer au zinc quand la température du contact chaud dépasse 376°; il faut donc admettre que le plus grand des flux de chaleur se dirige tantôt du côté du fer, tantôt du côté du zinc, suivant que la température du contact chaud est au-dessous ou au-dessus de 376°; or en général la grandeur

d'un flux de chaleur dépend de la section du conducteur et de ses coefficients de conductibilité intérieure ou extérieure; mais on peut supposer que les fils de fer et de zinc ont la même section et qu'on leur a donné le même pouvoir rayonnant en les recouvrant, par exemple, d'une couche de noir de fumée; dans cette hypothèse particulière, le flux de chaleur ne peut plus dépendre que de la conductibilité intérieure; et puisque l'ordre de grandeur des flux de chaleur se trouve interverti à la température de 376°, il faut admettre qu'il en est de même de l'ordre des conductibilités; ce n'est pas tout : si, au lieu de supposer que le contact froid et l'air ambiant sont à la température de 20°, nous les supposions l'un et l'autre portés à 40° par exemple, alors le renversement du courant s'opérerait non plus à 376°, mais à 356°, et, d'après le raisonnement que nous venons de faire, il faudrait admettre qu'alors l'ordre des conductibilités du zinc et du fer se trouve lui-même interverti à la température de 356°; ainsi, en résumé, la théorie des flux de chaleur conduit à cette conséquence inadmissible, que l'ordre des conductibilités du fer et du zinc se trouve interverti à une certaine température, qui varie elle-même avec la température ambiante; je crois donc pouvoir dire que le fait du renversement du courant est incompatible avec la théorie des flux de chaleur.

62. (Cu — Fe). — Le couple (Cu — Fe) dont j'ai fait usage a été formé en associant au fil de fer qui avait fait partie du couple (Zn — Fe) précédemment employé, un fil de cuivre parfaitement recuit, de $\frac{1}{2}$ millimètre environ de diamètre; les deux fils ont été réunis au moyen du même amalgame de zinc qui avait servi de soudure au couple (Zn — Fe).

Les résultats des expériences se trouvent représentés graphiquement sur les *fig.* 30 et 31.

Les points fournis par l'observation sont distribués sur

une zone dont la ligne moyenne est encore un arc d'hyperbole, le sommet de la courbe a pour coordonnées $x = 255$, $y = 184$ et son équation rapportée aux axes passant par ce sommet est, en prenant le millimètre pour unité de longueur,

$$y^2 = 0,1042\,x^2 + 280,96\,x.$$

Si l'on admet que cette hyperbole continue à représenter les forces électromotrices du couple (Cu — Fe) entre 300 et 500°, il en résulte que le courant doit changer de direction quand la soudure chaude du couple est portée au delà de 490°. Or on constate qu'en effet le courant est interverti un peu au-dessous du *rouge naissant*, température évaluée par M. Pouillet à 525° ; il est donc assez probable que l'hyperbole dont j'ai donné l'équation représente au moins approximativement la loi des forces électromotrices, bien au delà des limites de mes observations.

63. (Cu — Zn). — Les expériences relatives au couple (Cu — Zn) ont été exécutées les unes sur un seul élément, les autres sur une pile composée de 3 éléments ; le couple que j'ai employé toutes les fois que je me suis borné à faire usage d'un seul élément, était formé par la réunion des fils de cuivre et de zinc qui avaient fait précédemment partie des couples (Zn — Fe) et (Cu — Fe) ; quand j'ai voulu opérer sur 3 éléments, j'ai associé au premier couple, composé comme je viens de le dire, deux autres couples semblables, dont les fils ont été fournis par les mêmes bobines que ceux du premier couple. Dans tous les cas j'ai employé comme soudure le même amalgame de zinc qui m'avait servi dans les expériences relatives aux couples (Zn — Fe) et (Cu — Fe).

Les résultats des expériences sont représentés graphiquement sur la *fig.* 30.

64. La même figure contenant les courbes (Zn — Fe) et (Cu — Fe) précédemment obtenues, l'on peut constater

aisément la relation très-simple qui existe entre les trois courbes; conformément à ce qui a été dit dans le chapitre I[er], l'ordonnée de la courbe (Cu — Fe) correspondant à une température quelconque est égale à la somme des ordonnées des courbes (Zn — Fe) et (Cu — Zn) qui correspondent à la même température; d'après cela, l'équation de la courbe (Cu — Zn) est $y = y' - y''$, y' et y'' représentant les ordonnées des courbes hyperboliques (Cu — Fe) et (Zn — Fe) rapportées aux axes OX et OY.

65. D'après le mode de génération que je viens d'indiquer, la courbe (Cu — Zn) devrait s'élever indéfiniment, sans présenter de maximum, si les deux hyperboles qui servent à la construire représentaient pour toutes températures les forces électromotrices des couples (Cu — Fe) et (Zn — Fe); comme au contraire il arrive que vers la température de la fusion la force électromotrice du couple (Cu — Zn) présente un maximum, il en résulte qu'à cette température l'une au moins des deux hyperboles obtenues pour (Cu — Fe) et (Zn — Fe) a cessé de représenter la force électromotrice du couple auquel elle appartient; à priori il est naturel de penser que les propriétés thermo-électriques du zinc doivent se modifier quand ce métal passe de l'état solide à l'état liquide.

Pour constater que la force électromotrice du couple (Cu — Zn) présente un maximum, je donne à ce couple la forme particulière qui se trouve représentée *fig.* 12. *ab* est un tube de verre rempli de zinc; deux fils de fer *ac* et *bd* soudés aux extrémités de la colonne de zinc complètent le couple; ces fils étant mis en communication avec un galvanomètre, on échauffe graduellement l'une des soudures *b* en laissant l'autre à la température ambiante, et l'on observe la marche de l'aiguille, après avoir eu soin d'introduire dans le circuit des résistances convenables pour que les déviations ne dépassent pas une quarantaine de degrés; dans

une expérience, j'ai trouvé que la déviation allait en augmentant, à peu près jusqu'à la température de la fusion du zinc; sa valeur maximum a été de 32°, elle s'est abaissée à 25° quand le métal a été aussi fortement échauffé qu'il pouvait l'être avec la lampe employée; la lampe ayant été éteinte, la déviation s'est élevée de nouveau à 32° environ, pour revenir ensuite vers zéro.

66. (Pb — Fe). — Le couple dont je me suis servi pour exécuter les expériences dont je vais parler, a été formé en associant un fil de plomb de 1 millimètre de diamètre au fil de fer qui avait été précédemment employé pour composer les couples (Zn — Fe) et (Cu — Fe); j'ai pris pour former la soudure un amalgame de plomb qui était assez chargé de ce métal, pour ne pas attaquer très-rapidement le fil de plomb faisant partie du couple.

Les résultats des expériences se trouvent représentés graphiquement *fig.* 30.

Cette courbe a la même forme que celles qui représentent les couples (Zn — Fe) et (Cu — Fe), et se confond presque exactement avec une hyperbole dont le sommet aurait pour coordonnées $x = 352$ et $y = 312$, et dont l'équation rapportée au sommet et aux axes serait, en prenant le millimètre pour unité de longueur,

$$y^2 = 0,00915x^2 + 350,42x;$$

mais cette hyperbole ne peut pas être considérée comme représentant même approximativement la force électromotrice du couple (Pb — Fe) au delà de la limite des observations; en effet, j'ai constaté que cette force électromotrice va en augmentant avec la température, au moins jusqu'au rouge sombre, tandis qu'elle devrait atteindre son maximum vers 352° si elle était représentée pour toute température par l'hyperbole dont je viens de donner l'équation; ici comme dans le cas du zinc il est probable que la fusion modifie les propriétés thermo-électriques; pour étudier le

couple (Pb — Fe) au-dessus de la température où le plomb devient liquide, je lui ai donné la forme indiquée pour le couple (Zn — Fe) (*fig.* 12).

67. (Pb — Cu). — Pour déterminer la force électromotrice de ce couple, j'ai fait usage d'une pile composée tantôt de 2, tantôt de 3, tantôt de 4 éléments; j'ai pris pour construire ces éléments, des fils de cuivre et de plomb provenant respectivement des mêmes bobines que ceux dont je m'étais servi pour former les couples (Cu — Fe) et (Pb — Fe); le plomb et le cuivre ont été réunis au moyen de l'amalgame de plomb que j'avais déjà employé pour faire la soudure du couple (Pb — Fe).

Les résultats des expériences sont représentés graphiquement *fig.* 30.

Comme la même figure contient les courbes (Cu — Fe) et (Pb — Fe) précédemment obtenues, l'on peut constater que, conformément à la loi énoncée dans le chapitre Ier, la relation (Pb — Fe) = (Pb — Cu) + (Cu — Fe) est vérifiée pour toute température.

68. (Sn — Fe). — Les expériences relatives au couple (Sn — Fe) ont été exécutées sur un élément qui se composait : du fil de fer employé dans toutes les recherches antérieures et d'un fil d'étain dont le diamètre assez irrégulier était de 1 millimètre environ. Comme l'étain ne supporte pas le travail de la filière, je me suis servi d'un fil coulé; j'ai obtenu ce fil, en remplissant d'étain par aspiration un tube de verre, et en brisant ensuite le verre à coups de marteau; j'ai employé pour cette opération l'étain en baguette, que l'on désigne dans le commerce sous le nom d'*étain rosette*, et j'ai eu soin de ne pas le chauffer très-fortement, pour éviter l'altération qu'éprouve l'étain lorsqu'il est porté à une température très-élevée; pour souder l'étain au fer, je me suis servi quelquefois d'étain pur, quelquefois et plus souvent de l'amalgame de zinc, qui

avait été précédemment employé pour la soudure des couples (Zn — Fe) et (Cu — Fe); comme je l'ai déjà annoncé, je n'ai pas trouvé que la nature de la soudure exerçât d'influence appréciable sur les résultats obtenus.

J'ai dit tout à l'heure que le fil d'étain dont j'ai fait usage avait été coulé dans un tube; lorsque j'ai brisé le verre pour mettre le fil à nu, j'ai ménagé près de l'une de ses extrémités une partie *ab* (*fig.* 13) du tube qui avait servi de moule, et c'est la portion de fil ainsi enveloppée de verre qui a été plongée dans le petit bain métallique, d'amalgame ou d'étain, destiné à réunir l'étain au fer; au moyen de cette disposition, représentée *fig.* 14, le couple peut être étudié, même à des températures plus élevées que celle de la fusion de l'étain; lorsque l'étuve est assez fortement échauffée, la portion du fil d'étain qui s'y trouve contenue, entre en fusion, mais la colonne liquide reste suspendue dans le petit tube qui l'enveloppe et ne se divise pas. Les résultats numériques des observations sont représentés graphiquement *fig.* 30.

69. (Sn — Pb). — La courbe qui représente la force électromotrice de ce couple peut être construite au moyen des courbes (Sn — Fe) et (Pb — Fe); je l'ai tracée de cette manière (*fig.* 30); puis j'ai fait un certain nombre d'expériences pour vérifier l'exactitude du tracé ainsi obtenu.

Le couple qui m'a servi pour ces expériences a été construit en substituant simplement un fil de plomb au fil de fer du couple (Sn — Fe), étudié dans le numéro précédent; les points fournis par l'observation, quoique un peu éparpillés, ne s'écartent pas notablement de la courbe tracée d'avance; ainsi la relation (Sn — Fe) = (Pb — Fe) + (Pb — Cu) se trouve vérifiée.

La courbe obtenue pour (Sn — Pb) indique que le courant change de direction à la température de 240°; j'ai vérifié ce fait par une observation directe; le couple (Sn — Pb)

ayant été placé seul dans le circuit du galvanomètre, j'ai noté les déviations correspondant à diverses températures du contact chaud, le contact froid étant maintenu à 20° environ; le tableau suivant contient ces déviations :

Températures du contact chaud.	Déviations.
120°	+ 1
154	+ 4
203	+11
231	+10
235	+ 6
236	+ 4
237	+ 3
239	0
242	— 3
248	—10
254	—20
258	—25

Les déviations ont suivi la marche que la courbe faisait prévoir et le renversement du courant s'est effectué à la température qu'elle indique.

70. (Pt — Fe). — Le platine n'étant jamais pur, les propriétés thermo-électriques de ce métal peuvent varier notablement d'un échantillon à l'autre; tandis que le platine désigné dans le commerce sous le nom de platine *mou* est négatif par rapport à l'étain, on trouve des variétés dites platine *dur* qui sont très-nettement positives par rapport à l'étain et même au plomb; j'ai choisi pour composer les couples que j'ai étudiés, le plus négatif de tous les fils qui se trouvaient à ma disposition; le diamètre de ce fil est de $\frac{1}{2}$ millimètre environ; pour former le couple (Pt — Fe) sur lequel j'ai opéré, j'ai associé le fil de platine dont je viens de parler, au fil de fer employé dans toutes mes recherches

antérieures; j'ai pris successivement, pour former la soudure, du mercure et de l'étain.

Les résultats des expériences ont été représentés graphiquement *fig.* 30, *Pl. II.*

71. (Pt — Cu). — Pour composer le couple (Pt — Cu), j'ai pris le fil de platine qui m'avait servi à former le couple (Pt — Fe) et l'un des fils de cuivre qui avaient fait partie des couples précédemment étudiés; je me suis servi des mêmes soudures que pour le couple (Pt — Fe).

Les résultats des expériences sont représentés graphiquement *fig.* 30; les courbes (Pt — Fe) et (Cu — Fe) se trouvant sur la même figure, on peut aisément constater l'existence de la relation (Pt — Fe) = (Pt — Cu) + (Cu — Fe) pour toutes températures.

72. (Ag — Fe). — Le couple (Ag — Fe) sur lequel j'ai opéré, a été obtenu en associant au fil de fer qui m'avait servi précédemment à former les couples (Zn — Fe), (Cu — Fe), (Pb — Fe), (Sn — Fe) et (Pt — Fe), un fil d'argent bien recuit de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre environ; ce fil a été fabriqué avec l'argent que l'on désigne dans le commerce de la bijouterie sous le nom d'argent *vierge* et cet argent peut être considéré comme à peu près pur; les deux fils ont été réunis tantôt au moyen d'étain pur, tantôt au moyen d'amalgames divers; la nature de la soudure n'a pas exercé d'influence appréciable sur les résultats obtenus.

Ces résultats ont été représentés graphiquement *fig.* 31; la courbe obtenue est, comme dans le cas des couples (Zn — Fe) et (Cu — Fe), un arc d'hyperbole; le sommet de cette hyperbole a pour coordonnées $x = 246$ et $y = 174$, et son équation, rapportée aux axes passant par le sommet, est, en prenant le millimètre pour unité de longueur,

$$y^2 = 0,1342x^2 + 270,28x.$$

L'inspection de la courbe fait voir que le courant doit changer de direction, quand la soudure chaude arrive à la température de 473°; j'ai constaté qu'en effet il se produit un renversement du courant à une température plus basse que celle du rouge naissant; ici donc, comme dans le couple (Cu — Fe), il est probable que l'hyperbole obtenue représente, au moins approximativement, la loi des forces électromotrices bien au delà des limites de mes observations.

73. (Cu — Ag). — Comme le couple (Cu — Ag) n'a qu'une force électromotrice très-faible, les expériences relatives à ce couple ont été presque toutes exécutées sur une pile composée de plusieurs éléments; pour former ces éléments, j'ai pris d'une part les fils de cuivre précédemment employés dans la construction des couples (Cu — Fe) et (Cu — Zn) et de l'autre des fils d'argent fabriqués en même temps et recuits de la même manière que le fil dont je me suis servi pour former le couple (Ag — Fe).

Les résultats des expériences se trouvent représentés graphiquement *fig.* 31. Comme la même figure représente les courbes relatives aux couples (Ag — Fe) et (Cu — Fe), on peut vérifier que pour une température quelconque l'ordonnée de (Cu — Fe) est égale à la somme des ordonnées de (Cu — Ag) et (Ag — Fe).

La courbe (Cu — Ag) ne doit pas présenter de maximum d'après la relation que je viens de rappeler, si l'on suppose que la loi des forces électromotrices des couples (Cu — Fe) et (Ag — Fe) soit représentée à toutes températures par l'hyperbole dont j'ai donné l'équation; j'ai trouvé effectivement que la force électromotrice du couple (Cu — Ag) allait toujours en croissant avec la température du contact chaud, du moins jusqu'à la température de la fusion de l'argent.

74. (Au — Fe). — Je n'ai pas pu employer pour former ce couple le fil de fer dont je m'étais servi dans toutes mes recherches antérieures, parce que ce fil, plié et redressé

un certain nombre de fois dans le cours de mes expériences, a été brisé ; j'ai employé un fil de même diamètre et, comme le premier, bien recuit ; mais malheureusement ce nouveau fil, pris au hasard dans un magasin, n'a pas présenté tout à fait les mêmes propriétés thermo-électriques que le premier ; pour compléter le couple, j'ai pris des fils d'or de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre parfaitement recuits et au titre de $\frac{1000}{1000}$; je n'ai pu me servir pour souder les deux métaux, ni de l'étain ni des amalgames divers dont j'avais précédemment fait usage, parce que l'or se dissout avec une rapidité extrême dans tous les amalgames et qu'il disparaît plus rapidement encore peut-être dans l'étain fondu ; je me suis servi de zinc pour former la soudure du couple ; le zinc lui-même peut, à l'état liquide, dissoudre l'or, mais comme son point de fusion est placé bien au delà de la limite de température que je me proposais d'atteindre, les fils d'or n'ont été attaqués qu'au moment où l'on a fait les soudures.

Les propriétés thermo-électriques de l'or sont modifiées notablement par une quantité assez minime d'alliage ; j'ai fait quelques expériences sur de l'or qui ne contenait que 2 à 3 millièmes de cuivre et j'ai trouvé que cet or était négatif par rapport à l'argent fin, tandis que l'or pur est bien nettement positif par rapport à l'argent.

Les résultats des observations relatives au couple (Au — Fe) se trouvent représentés graphiquement par la courbe (ABC) (*fig.* 31, *Pl. II*). On verra dans le numéro suivant comment a été obtenue la courbe (Au — Fe) de la même figure.

75. (Cu — Au). — Pour étudier la force électromotrice de ce couple, je me suis servi d'une pile composée quelquefois de 2, le plus souvent de 3 éléments ; j'ai pris pour former ces éléments, d'une part les fils de cuivre dont je m'étais servi dans les précédentes recherches, et de l'autre des fils d'or provenant du même lingot que le fil

d'or employé pour composer le couple (Au — Fe); l'or et le cuivre ont été soudés au moyen du zinc.

Les résultats numériques des observations sont représentés sur la *fig.* 32, *Pl. II*, par la courbe marquée (Cu—Au).

En comparant cette courbe à la courbe ABC qui représente le couple (Au — Fe) et à la courbe AEH qui représente les forces électromotrices de (Cu — Fe) obtenues avec le premier échantillon de fer employé, on trouve que la relation (Cu — Fe) = (Cu — Au) + (Au — Fe) ne subsiste plus au delà de 160°; au-dessus de cette limite (Cu — Fe) est toujours plus grand que la somme

(Cu — Au) + (Au — Fe);

il semble par conséquent que la loi posée au commencement de ce Mémoire se trouve en défaut; mais comme l'exactitude de cette loi se trouve mise hors de doute, d'une part par les vérifications très-nombreuses que j'ai déjà citées, de l'autre par les raisonnements exposés dans le chapitre premier, j'ai pensé que le désaccord des trois courbes (Cu — Au), (Au — Fe) et (Cu Fe) devait exclusivement provenir de ce que les deux dernières n'avaient pas été obtenues avec le même fil de fer; pour m'assurer s'il en était ainsi, j'ai repris l'étude du couple (Cu — Fe) entre 160 et 300°, et cette fois j'ai opéré sur un couple que j'ai composé en unissant le fil de fer de l'élément (Au — Fe) au fil de cuivre de l'élément (Cu — Au) et en employant le zinc pour soudure; les résultats de ces nouvelles expériences sont représentés (*fig.* 31) par la courbe AEF; comme je l'avais prévu, cette courbe diffère notablement de celle qui avait été fournie par mes premières observations et si on la compare aux courbes (Cu — Au) et (Au — Fe) ABC, on trouve que la relation

(Cu — Fe) = (Cu — Au) + (Au — Fe)

se trouve vérifiée d'une manière satisfaisante pour toutes les températures.

D'après cette relation, il est clair que si les expériences relatives à (Au — Fe) eussent été faites avec le fil de fer employé dans toutes les recherches antérieures, la force électromotrice de ce couple eût été représentée non par la courbe ABC, mais bien par la courbe ABD, qui a été déduite de la courbe (Cu — Au) et de la courbe AEH représentant les observations faites sur le premier couple (Cu — Fe); pour que tous les résultats de mes recherches soient comparables entre eux, c'est cette courbe ABD que je considérerai comme représentant la force électromotrice du couple (Au — Fe).

Cette courbe ABD est une hyperbole comme toutes ou presque toutes celles qui se rapportent aux couples dont le fer fait partie; son sommet a pour coordonnées $x = 236$ et $y = 156$, et son équation, rapportée aux axes passant par ce sommet, est, en prenant le millimètre pour unité de longueur,

$$y^2 = 0,1495x^2 + 275,74x.$$

La courbe (Cu — Au) marche exactement en ligne droite de 20 à 300°, et si on la prolonge au delà de cette limite, au moyen des hyperboles (Cu — Fe) et (Au — Fe), on trouve qu'elle ne commence à présenter une inflexion sensible que vers 400°; il est donc très-probable que la direction rectiligne se soutient bien au delà de 300°.

76. (Ag — Au). — Pour déterminer la force électromotrice de ce couple, je me suis servi d'un seul élément qui a été formé en associant à l'un des fils d'argent de la pile (Cu — Ag) l'un des fils d'or de la pile (Cu — Au); les deux métaux ont été soudés au zinc.

La courbe qui représente les résultats des observations a été tracée sur la *fig.* 31, où se trouvaient déjà la courbe (Cu — Ag) et (Cu — Au), et l'on peut constater que ces

trois courbes sont liées par la relation

$$(Cu - Au) = (Cu - Ag) + (Ag - Au);$$

la courbe (Ag — Au) prend vers 260° une direction quasi horizontale; cependant si on la prolonge au delà de 300° au moyen des courbes (Ag — Fe) et (Au — Fe), on trouve qu'elle continue à s'élever, bien que très-lentement; ce résultat n'est pas vérifié par l'observation; le courant fourni par le couple (Ag — Au) change de direction vers le rouge sombre et par conséquent la force électromotrice du couple doit présenter un maximum entre 300° et le rouge sombre; les hyperboles (Ag — Fe) et (Au — Fe) ne représentent donc pas exactement les forces électromotrices de ces couples au delà de 300°; mais il suffirait de déplacer de quelques degrés les sommets de ces hyperboles pour modifier la courbe (Ag — Au), de manière à expliquer le renversement du courant que l'on observe; et, comme je l'ai fait remarquer en commençant, le procédé de détermination que j'ai suivi ne permet pas de fixer d'une manière rigoureuse les éléments des courbes.

77. (Hg — Cu). — J'ai été obligé, en raison de la liquidité du mercure, de donner à ce couple une forme particulière; la *fig.* 15 représente une des dispositions que j'ai adoptées; ABCDEF est un tube de verre rempli, depuis C jusqu'en D, de mercure distillé; deux fils de cuivre viennent s'enfoncer en C et D dans les extrémités de la colonne mercurielle et complètent le couple; il ne faut pas que le mercure s'élève à plus de 1 ou 2 centimètres de hauteur dans les branches extérieures CF, DE, afin que les surfaces de contact du cuivre et du mercure puissent être portées au centre des bains destinés à les échauffer ou à les refroidir; j'ai pris pour former le couple (Hg — Cu) les mêmes fils de cuivre dont je m'étais servi déjà pour toutes les recherches antérieures.

78. Comme le mercure attaque assez promptement le cuivre, j'ai pensé qu'à la longue l'altération du mercure pourrait modifier sa force électromotrice, et pour prévenir cette altération j'ai employé pour la majeure partie de mes expériences une disposition plus compliquée que celle qui vient d'être décrite; au lieu de mettre directement les fils de cuivre en contact avec le mercure contenu dans le tube ABCD (*fig.* 16), je fais plonger dans les extrémités de la colonne mercurielle deux fils de platine dont les extrémités libres viennent s'engager dans les branches HI, NO de deux siphons auxiliaires; ceux-ci contiennent quelques gouttes de mercure et reçoivent par leurs branches LM et PQ les fils de cuivre destinés à former le couple (Hg — Cu); quand toutes les surfaces de contact sont bien à la même température, l'interposition des fils de platine entre le mercure et le cuivre ne change rien à la force électromotrice du couple (Hg — Cu) et prévient la dissolution du cuivre dans le mercure du tube ABCD; il est indifférent que le mercure contenu dans les siphons auxiliaires s'altère ou non; ce mercure, qui fait uniquement fonction de soudure, pourrait être remplacé par tout autre métal.

79. On pourrait croire à priori que l'amalgamation des fils de cuivre peut exercer quelque influence sur la force électromotrice du couple; mais j'ai constaté que des fils de cuivre qui avaient séjourné plus d'une semaine dans le mercure et qui étaient complétement amalgamés, produisaient exactement la même force que des fils qui étaient depuis quelques instants seulement plongés dans le mercure.

Du reste l'altération du mercure contenu dans le tube principal ABCD ne paraît pas modifier non plus d'une manière bien notable la force électromotrice du couple, et par conséquent l'interposition des fils de platine peut être considérée comme à peu près superflue, du moins quand on opère pendant très-longtemps sur le même couple; tou-

tefois l'élément qui m'a servi à exécuter ces expériences dont je vais rendre compte, présentait les dispositions complexes que j'ai décrites en dernier lieu.

80. J'ai pris d'abord, pour contenir le mercure, des tubes dont le diamètre était de 6 à 7 millimètres, mais j'ai obtenu avec ces tubes des résultats extrêmement incohérents, du moins pour les températures élevées, et j'ai reconnu que la température du contact chaud (Hg — Cu) était toujours considérablement *en retard* sur celle du thermomètre placé dans l'étuve; j'ai indiqué n° 50 le sens que j'attache à ces mots *en retard;* alors j'ai pris le parti d'employer un tube dont le diamètre était de 1 millimètre seulement; j'ai ainsi dépassé le but que je me proposais d'atteindre, car j'ai trouvé qu'avec ce tube étroit la température du contact était toujours un peu *en avance* sur celle du thermomètre; mais les résultats ont été beaucoup plus concordants qu'avec les tubes larges; ce sont les seuls que je crois utile de faire connaître, ils sont représentés graphiquement par la courbe (Hg — Cu) tracée (*fig.* 31).

81. (Bi — Cu). — J'ai déjà exposé dans le chapitre II des expériences qui prouvent que la force électromotrice du couple (Bi — Cu) est sensiblement proportionnelle à la différence des températures de ses deux contacts, entre les limites 20 et 100°; ces expériences ont été exécutées sur un élément dont la forme et les dimensions ont été indiquées n° 40; cet élément ne pouvait servir à déterminer les forces électromotrices correspondant à de hautes températures; ses branches sont trop courtes pour que l'un des contacts eût pu être introduit dans la partie centrale de l'étuve; les expériences dont je vais parler ont été exécutées sur un couple beaucoup plus grand dont les dimensions se trouvent indiquées sur la *fig.* 17.

La baguette de bismuth qui fait partie de ce couple se trouve enfermée dans un tube de verre; cette disposition a

permis de lui donner un assez grand développement en longueur, tout en conservant une petite section; j'espérais en outre que l'emploi d'un tube-enveloppe me fournirait le moyen de pousser mes observations au delà du point de fusion, comme j'étais parvenu à le faire pour l'étain et le mercure; c'est pour cette raison que la branche CDE destinée à contenir le contact chaud a été recourbée en forme de siphon; le bismuth s'élève dans la branche DE à 2 centimètres de hauteur seulement, de sorte que la surface de contact du bismuth et du cuivre peut être portée au centre de l'étuve. Il eût été inutile de recourber l'extrémité de la branche AB, cette branche devant être plongée dans le bain froid.

82. Le couple que je viens de décrire a cela de commun avec ceux de M. Jules Regnauld, que le bismuth est contenu dans un tube de verre; mais, comme je l'ai dit plus haut, je n'ai pu venir à bout de suivre le procédé de construction que ce savant a indiqué; au lieu donc de remplir d'abord le tube par aspiration et de plier ensuite tout à la fois le verre et le métal, comme le fait M. Jules Regnauld, j'ai commencé par donner au tube la forme qu'il devait avoir et j'ai fondu le bismuth dans le tube même au moyen d'une lampe à alcool; pour que le bismuth fût plus facile à introduire, je l'avais préalablement moulé en petites baguettes cylindriques dont le diamètre formait à peu près le calibre du tube; et comme ces baguettes n'eussent pas pu franchir les coudes, je n'ai formé ces coudes que successivement et lorsque les parties du tube qui se trouvaient en arrière étaient déjà remplies de bismuth; pour empêcher que le tube ne fût brisé par l'explosion du métal au moment de sa solidification, j'ai eu recours au moyen indiqué par M. Jules Regnauld; j'ai saupoudré le tube de résine avant d'y introduire le bismuth; la présence de cette résine s'oppose efficacement à la fracture du tube, mais elle m'a

empêché de continuer mes recherches au delà du point de fusion, comme je me proposais de le faire; quand dans le cours de mes expériences le bismuth du siphon CDE est devenu liquide, la vapeur de résine qui s'est développée dans la partie CD n'a pas tardé à diviser la colonne métallique, de sorte que je n'ai pu faire qu'un très-petit nombre d'observations au delà de 260°.

Le procédé de construction que j'ai indiqué tout à l'heure est d'une exécution plus facile à coup sûr que celui qui a été mis en usage par M. Jules Regnauld, mais il n'offre pas l'avantage de fournir toujours des couples de force constante; j'ai exécuté, de la manière que j'ai indiquée, un certain nombre de couples à enveloppe de verre, et ces couples ont différé les uns des autres tout autant que ceux qui étaient coulés dans des moules de métal.

83. J'ai étudié à deux reprises le grand couple (Bi — Cu) que j'ai décrit plus haut; dans mes premières recherches j'ai comparé ce couple à une pile de 8 éléments (Bi — Cu) de même modèle que le couple normal qui m'a servi d'échelle pour toutes mes autres déterminations; quand j'ai repris la question pour la seconde fois, une année environ plus tard, je n'ai pas pu continuer à prendre pour terme de comparaison la pile de 8 éléments qui m'avait servi d'abord, parce que deux des éléments avaient été accidentellement brisés, et cette fois j'ai comparé le grand couple à une pile de 20 éléments (petit modèle).

La courbe AG (*fig.* 31, *Pl. II*) représente les résultats de la première série d'expériences, la courbe AH les résultats de la seconde; l'échelle des abscisses est toujours de 1 division du canevas pour 10° de température; l'échelle des ordonnées est pour l'une comme pour l'autre courbe de 1 division du canevas pour une unité de force électromotrice; mais cette unité n'est pas la même pour les deux séries. Pour la première série l'unité est la force électro-

motrice de la pile de 8 éléments qui correspond à une différence de 1° entre la température de ses deux rangées de soudures. Pour la deuxième série l'unité est la force électromotrice de la pile de 20 éléments correspondant également à une différence de température de 1°.

Il est facile d'ailleurs, au moyen de l'une ou de l'autre des courbes AG ou AH, de construire une troisième courbe AI qui représente la force électromotrice du grand couple (Bi — Cu), rapportée à la force électromotrice du couple normal (Bi — Cu) qui a servi de terme de comparaison pour toutes les autres recherches. Il suffit pour cela de déterminer les rapports de la force électromotrice de ce dernier couple à celles des piles auxiliaires de 8 et de 20 éléments; cette détermination a été faite et j'ai trouvé : 1° pour le rapport de la force électromotrice de la pile de 20 éléments à celle du couple normal 17,5 : 1; 2° pour le rapport de la force électromotrice de la pile de 8 éléments à celle du couple normal 8,39 : 1.

D'après cela, il est clair que pour obtenir les ordonnées d'une courbe qui représente la force électromotrice du grand couple (Bi — Cu) rapportée à l'unité choisie

$$\frac{(\text{Bi} - \text{Cu})\ \text{couple normal}}{21 - 20},$$

il suffit de multiplier les ordonnées de la courbe AG par 17,5 ou celles de la courbe AH par 8,39.

Comme, en effectuant cette opération, on eût été conduit à donner au tracé un trop grand développement, on a pris des coefficients dix fois plus petits; on a multiplié les ordonnées de AG par 1,75 seulement, celles de AH par 0,839; les deux opérations donnent sensiblement le même résultat; elles conduisent à la courbe AI (*fig.* 31) qui, d'après ce que je viens de dire, représente la force électromotrice du grand couple (Bi — Cu) rapportée à celle du couple normal, mais tracée à l'échelle de 1 division du canevas pour 10 uni-

tés de force (toutes les autres courbes ont été tracées jusqu'ici à l'échelle de 1 division du canevas pour une seule unité de force); l'échelle des abscisses est pour la courbe (Bi — Cu), comme pour toutes les autres, de 1 division pour 10° centigrades.

La courbe AI ne commence à s'infléchir que vers 160°; jusque-là sa direction est sensiblement rectiligne; ce résultat s'accorde avec les expériences qui ont été rapportées dans le chapitre II et aussi avec les expériences de M. Pouillet.

84. Les comparaisons établies entre les divers couples (Bi — Cu) dont je viens de parler font voir quelles énormes différences peuvent exister entre divers couples de cette espèce; la force électromotrice de la pile de 20 éléments étant à celle du couple :: 17,5 : 1, il en résulte que la force moyenne de l'un des 20 couples est à celle du couple normal :: 87,5 : 100.

La force électromotrice de la pile de 8 éléments étant à celle du couple normal :: 8.39 : 1, la force moyenne de l'un des 8 éléments est à celle du couple normal :: 105 : 100.

Enfin l'inspection de la courbe AI, qui représente la force électromotrice du couple à enveloppe de verre, fait voir que cette force est à celle du couple normal :: 92,8 : 100.

85. (Bi — Sb). — Je me proposais de déterminer la force électromotrice de ce couple pour toutes les températures comprises entre 20 et 300°, comme je l'avais fait pour les divers autres couples précédemment étudiés; mais je n'ai pu réaliser ce projet, parce qu'il m'a été impossible de me procurer un élément bismuth et antimoine de grandes dimensions et de petite section; l'artiste très-habile qui s'est chargé de la construction de mes appareils, a fait une multitude de tentatives pour obtenir des barreaux d'antimoine longs et déliés, et n'a pas pu en venir à bout; j'ai été

obligé d'opérer sur un élément de petite dimension dont les branches trop courtes n'eussent pu être échauffées dans une étuve et je n'ai pu en conséquence étendre mes observations au delà de 100°.

Le couple dont je me suis servi est plus petit, mais à fort peu près disposé de la même manière que le couple normal employé par M. Victor Regnault ; il est formé d'une espèce de fer à cheval en bismuth ABCD (*fig.* 18) et de deux équerres d'antimoine ADE, BCF ; la section commune des barreaux a 16 millimètres de hauteur et 3 millimètres de largeur ; les équerres d'antimoine qui s'appliquent sur le barreau de bismuth en sont séparées par une feuille de carton, de sorte que les deux métaux se touchent seulement aux points A et B où ils sont soudés ; aux extrémités opposées des équerres d'antimoine se trouvent fixés en E et en F deux fils de cuivre destinés à mettre le couple en communication avec le reste du circuit.

86. Cette dernière disposition présente un inconvénient que je dois signaler : dans un couple construit de la manière que viens d'indiquer, il y a toujours quatre forces électromotrices mises en jeu ; indépendamment de celles qui résultent des contacts (Bi — Sb) établis en A et B, il y en a deux autres développées en E et F par les contacts (Cu — Sb), et ces deux dernières ne se neutralisent pas complétement, bien que les contacts E et F soient l'un et l'autre exposés à l'air libre ; il est clair en effet que leurs températures ne sauraient être rigoureusement égales lorsque les soudures A et B sont placées la première dans un bain chaud, la deuxième dans un bain froid ; une portion de la chaleur fournie à la soudure A par le bain qui la reçoit doit se transmettre à la soudure E par voie de conductibilité ; pour écarter complétement cette cause perturbatrice, il eût fallu donner aux branches du couple une grande longueur et une petite section et faire plonger dans un

même bain liquide les deux contacts E et F ; je n'ai pas pu, comme je l'ai dit plus haut, réaliser ces conditions, mais comme je n'ai pas opéré à de hautes températures, les résultats de mes expériences n'ont pas pu être notablement affectés par l'action du couple (Cu — Sb), la différence des températures des contacts E et F n'ayant jamais pu être considérable.

87. La force électromotrice du couple (Bi — Sb) étant supérieure à celle du couple (Bi — Cu), il ne m'eût pas été possible de mesurer directement les forces du premier de ces couples qui correspondent aux températures voisines de 100°, en l'opposant au couple normal ; j'ai donc été forcé de recourir encore à un terme de comparaison intermédiaire ; j'ai employé pour cet usage une pile (Bi — Cu) de 10 éléments dont la force électromotrice est à celle du couple normal dans le rapport 8,7 : 1 ; les résultats des observations qui ont éte faites en opposant cette pile au couple (Bi — Sb) se trouvent représentés graphiquement par la ligne AK (*fig.* 31) ; l'échelle est toujours de 1 division du canevas pour une unité de force électromotrice, mais l'unité de force est celle de la pile de 10 éléments qui correspond à une différence de température de 1° ; pour obtenir la courbe des forces (Bi — Sb) rapportée à l'échelle et à l'unité ordinaire, il eût fallu multiplier par 8,7 les ordonnées de la courbe AK ; mais pour ne pas donner au tracé un trop grand développement, j'ai pris pour coefficient de transformation 0,87 seulement ; j'ai ainsi obtenu la courbe AL qui représente à une échelle dix fois plus petite les forces électromotrices du couple (Bi — Sb) rapportées à l'unité $\frac{(\text{Bi} - \text{Cu})}{(21 - 20)}$ [couple normal].

L'échelle des abscisses est la même que pour toutes les autres courbes.

88. Cette courbe AI conserve dans les limites des obser-

vations une direction sensiblement rectiligne; la force électromotrice de (Bi — Sb) est donc proportionnelle, dans ces limites, à la différence des températures de ses contacts.

Je crois devoir faire remarquer que ce résultat n'est pas d'accord avec ceux qui ont été obtenus par M. Victor Regnault et j'ajouterai que les résultats des expériences faites par ce savant paraissent tout à fait incompatibles avec la théorie dont j'ai essayé de poser les bases; M. Regnault a trouvé en effet qu'une différence de température de 1° entre les deux soudures du couple (Bi — Sb) produisait sensiblement la même déviation de 17° sur son galvanomètre, quelle que fût la température absolue (cette température restant comprise entre 15 et 35°) et que cependant la force électromotrice n'était pas proportionnelle à la différence des températures mêmes entre ces limites de 15 et 35°. Or ce résultat est en opposition avec la loi établie n° 8, car d'après cette loi

$$\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Sb})}{22-21}=\frac{\mathrm{Bi}-\mathrm{Sb}}{22-20}-\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Sb})}{21-20},$$

ou, ce qui revient au même,

$$\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Sb})}{22-20}=\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Sb})}{22-21}+\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Sb})}{21-20};$$

par conséquent, si l'on admet que $\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Sb})}{22-21}$ soit égal à $\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Sb})}{21-20}$, il en résulte nécessairement que

$$\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Sb})}{22-20}=2\,\frac{(\mathrm{Bi}-\mathrm{Sb})}{21-20}.$$

89. Il me paraît très-probable que le résultat obtenu par M. Regnault doit être attribué à ce que les deux circuits de son galvanomètre différentiel n'étaient pas parfaitement

identiques; quand les deux fils qui forment les circuits sont disposés en hélices autour d'un axe commun et que le toron formé par les deux hélices est ensuite enroulé sur le cadre du galvanomètre, les deux fils peuvent être considérés comme occupant les mêmes points de l'espace et ils exercent exactement la même action sur l'aiguille lorsqu'ils sont parcourus par des courants d'égale intensité; mais il ne doit presque jamais en être ainsi quand les deux fils sont enroulés parallèlement sur le cadre du galvanomètre, comme on a coutume de le faire; avec cette disposition deux courants qui maintiennent à zéro l'aiguille d'un galvanomètre différentiel, ne sont pas en général rigoureusement égaux; ils se neutralisent, parce que celui qui est placé dans la position la plus favorable pour agir sur l'aiguille est plus faible que le courant antagoniste; il résulte de cela que l'équilibre établi quand l'aiguille est placée à zéro, subsiste pour cette position seulement; pour peu que l'aiguille soit dérangée, la résultante des actions exercées sur elle par les deux courants opposés cesse d'être nulle.

90. J'ai constaté d'une manière très-simple qu'avec mon galvanomètre les choses se passent de la façon que je viens d'indiquer; j'ai pris un petit élément de Daniell et j'ai établi entre ses deux pôles une double communication, au moyen des deux fils du galvanomètre, en m'arrangeant pour que les deux courants dérivés exerçassent des actions en sens contraire sur le système astatique; ces actions n'étant pas égales de prime abord, j'ai introduit dans l'un des circuits la longueur de fil nécessaire pour ramener l'aiguille à zéro; l'équilibre ainsi établi, j'ai approché de l'aiguille un aimant très-faible et j'ai constaté une déviation de 1° à 2° seulement; alors laissant l'aimant à la place qu'il occupait, j'ai rompu le courant et l'aiguille est venue aussitôt se fixer à 28°; ainsi le système des courants contraires qui n'exerçait aucune action sur l'aiguille lorsque celle-ci était

à zéro, a pu cependant l'empêcher de céder à l'action d'un aimant qui la déviait de 28° lorsqu'il agissait seul; il est bien évident que l'observation qui précède n'est concluante qu'autant qu'il s'agit de mon galvanomètre, et je ne peux pas affirmer que l'instrument employé par M. Regnault présente la même imperfection que le mien; mais en supposant qu'il en soit ainsi, il deviendrait facile d'expliquer le résultat obtenu; la méthode d'observation de M. Regnault est celle-ci : après avoir constaté que le courant $\frac{(Bi - Sb)}{21 - 20}$ agissant seul déviait de 17° son aiguille, il a fait passer en sens contraires dans l'un des circuits un courant hydro-électrique constant, dans l'autre un courant $\frac{(Bi - Sb)}{T - 20}$, d'intensité convenable pour ramener l'aiguille à zéro; puis il a élevé de 1° la température de la soudure qui se trouvait déjà à T°, laissant l'autre à 20°; et il a trouvé que la déviation produite dans ces conditions était plus petite que 17°; si l'on admettait que les deux circuits fussent identiques, ce résultat serait, comme je l'ai dit, en opposition avec la loi du n° 8; mais il s'explique facilement du moment que l'on suppose une différence entre les actions des deux circuits; car alors le courant hydro-électrique et le courant $\frac{(Bi - Sb)}{T - 20}$ qui se faisaient équilibre quand l'aiguille était à zéro, produisent, lorsqu'elle est déviée, une résultante qui modifie l'action propre du courant $\frac{(Bi - Sb)}{(T + 1) - T}$.

91. En combinant deux à deux les métaux *bismuth, mercure, platine, étain, plomb, cuivre, argent, or, zinc et fer,* on peut en tout former 55 couples différents et nous n'en avons étudié que 17; mais au moyen des 17 courbes tracées on peut très-aisément construire celles qui représenteraient les 38 couples qui n'ont été l'objet d'aucune expérience, comme je l'ai déjà indiqué (n° 16). Seulement

si l'on voulait réaliser cette construction, il faudrait, bien entendu, commencer par ramener les courbes qui se rapportent aux couples (Bi — Cu) et (Bi — Sb) à l'échelle commune.

CHAPITRE IV.

Courants produits par le contact de deux corps dont les températures sont différentes : 1° dans le cas où les deux corps sont de même nature (92-112) ; 2° *dans le cas où ils sont de natures diverses* (113-117).

92. Nous avons admis que les courants thermo-électriques développés dans les circuits composés de plusieurs métaux résultent du contact établi entre des corps de natures différentes. Dans les circuits où l'on ne fait entrer qu'un seul métal, les courants qui se produisent paraissent provenir encore d'un contact établi entre des substances hétérogènes ; mais ici l'hétérogénéité provient non plus d'une différence dans la constitution chimique des corps, mais simplement d'une différence dans l'arrangement ou la distance des molécules. On connaît trois sortes de modifications moléculaires qui peuvent donner naissance à des courants thermo-électriques : la température, la cristallisation et l'écrouissage. Je me suis borné à étudier les effets de la température.

93. Les recherches dont je vais rendre compte ont pour point de départ une expérience déjà ancienne que l'on doit à M. Becquerel. Voici en quoi elle consiste : On met un long fil de platine en communication avec un galvanomètre ; on le coupe en deux, et avec les extrémités libres on forme deux spirales planes A et B, puis, après avoir échauffé avec une lampe la spirale A, on la pose sur la spirale B restée à la température ambiante ; on obtient ainsi un courant qui marche de la spirale chaude A à la spirale

froide B en traversant la surface de contact des deux spirales.

94. J'ai modifié en deux points ce mode déjà très-simple d'observation. D'abord je supprime les spirales, dont je ferai voir plus loin (106) l'inutilité ; ensuite, au lieu de chauffer l'un des fils avant de l'amener en contact avec l'autre, je laisse constamment le circuit fermé, en ayant soin seulement que les parties entre lesquelles le contact a lieu se touchent par une petite surface. Lorsqu'on veut développer un courant, on place une lampe sous l'un des fils en *b* ou en *c* (*fig.* 19), dans le voisinage du point de contact *a* ; de cette manière on obtient des courants continus et presque constants, et l'on pourrait mesurer, grossièrement du moins, la force électromotrice qui les produit.

Lorsqu'on opère sur des métaux oxydables et qu'on veut maintenir à l'état métallique les surfaces de contact, il suffit d'éloigner convenablement la lampe du point de croisement des fils. Lorsqu'il s'agit des métaux très-fusibles, zinc, plomb et étain, qu'on ne peut pas laisser séjourner dans la flamme, on se borne à les y faire passer plus ou moins rapidement, suivant leur degré de fusibilité.

95. J'ai passé en revue la plupart des métaux étudiés dans le précédent chapitre, et j'indique dans le tableau suivant le résultat général des observations.

(Pt — Pt) (Sn — Sn) (Ag — Ag)	Le courant marche du fil chaud au fil froid (à travers la surface de contact).
(Au — Au) (Pb — Pb) (Cu — Cu) (Fe — Fe)	Le courant marche du fil froid au fil chaud (à travers la surface de contact).
(Zn — Zn)	La direction du courant varie avec la température du fil chaud.
(Hg — Hg)	Courant nul.

96. Comme les résultats qui viennent d'être indiqués sont pour la plupart différents de ceux qu'a obtenus M. Magnus, il me paraît utile de signaler les causes auxquelles je crois pouvoir attribuer cette divergence, en précisant bien les circonstances dans lesquelles j'ai opéré.

97. (Au — Au). — La différence des résultats fournis par le circuit (Au — Au) ne peut tenir qu'au titre de l'or; je me suis servi de fils d'or au titre de $\frac{1000}{1000}$, tandis que les deux échantillons employés par M. Magnus contenaient, l'un 0,097 de cuivre, et l'autre 0,011 d'argent. Cette circonstance peut seule expliquer le désaccord des résultats obtenus; car l'or, ainsi que le platine, est à l'abri des altérations de surface qui peuvent faire varier la direction du courant dans les circuits formés d'autres métaux; quand on opère sur de l'or pur et que le contact est établi entre un fil froid et un fil chauffé au rouge, il est impossible de se tromper sur le sens du courant, car la déviation de l'aiguille est toujours voisine de 90°, et le courant marche invariablement du fil froid au fil chaud. J'insiste sur ce fait, parce qu'il a, comme je l'indiquerai plus loin, une certaine importance théorique.

98. (Ag — Ag). — M. Magnus a trouvé que le courant marchait du fil chaud au fil froid quand l'argent était au titre de 750 millièmes, mais qu'il avait une direction opposée avec l'argent fin : j'ai opéré sur l'argent que les bijoutiers appellent argent *vierge*, et cet argent peut être considéré comme pur; cependant j'ai constamment obtenu un courant dirigé du fil chaud au fil froid. Très-probablement cette différence de résultat doit être attribuée à une altération superficielle des fils d'argent employés par M. Magnus. (Nous étudierons dans le chapitre suivant, n° 126, l'influence de l'altération dont il s'agit.) Quoi qu'il en soit, il me paraît hors de doute que le courant marche dans le sens que j'ai indiqué quand on emploie de l'argent fin et

qu'avant chaque observation on a le soin de nettoyer les surfaces de contact, soit en les frottant avec du papier à l'émeri, soit en les grattant avec un couteau d'acier. En procédant ainsi, j'ai obtenu des résultats parfaitement constants et des déviations presque aussi considérables qu'avec l'or.

99. (Sn — Sn). — J'ai employé, pour former le couple (Sn chaud — Sn froid), deux fils fondus de la manière qui a été indiquée dans le chapitre III, n° 68; j'ai échauffé l'un de mes fils, tantôt en l'exposant pendant quelques instants à la flamme d'une lampe à alcool et tantôt en le laissant séjourner dans un tube de verre enveloppé d'eau bouillante; le courant a marché dans tous les cas du fil chaud au fil froid. La déviation a été d'une vingtaine de degrés quand le fil chaud était à une température voisine de la température de fusion, de 4 à 5° seulement quand le fil chaud avait été échauffé au moyen de l'eau bouillante. J'ai eu soin, comme pour l'argent et pour tous les métaux altérables, de bien nettoyer les surfaces de contact avant chaque expérience.

100. (Pb — Pb) et (Fe — Fe). — M. Magnus n'a obtenu avec ces deux circuits que des résultats douteux et variables; ils m'ont fourni au contraire des courants bien constants et assez marqués; cette divergence doit provenir, comme dans les cas précédents, de ce que M. Magnus n'a pas toujours nettoyé complétement les surfaces de contact. M. Magnus fait remarquer que dans un assez grand nombre de cas il a vu le courant changer de sens quelques instants après l'établissement de contact. J'ai observé souvent le même fait, mais seulement lorsque les surfaces de contact étaient recouvertes d'une couche mince d'oxyde ou de toute autre substance différente de celle qui formait le circuit.

101. (Zn — Zn). — La direction du courant développé

dans le circuit (Zn chaud — Zn froid) varie, comme je l'ai indiqué dans le tableau du n° 95, avec la température des fils. Quand le fil froid est à 20° environ et que la température du fil chaud reste au-dessous d'une certaine limite, le courant marche du fil chaud au fil froid; il va au contraire du fil froid au fil chaud, quand la température de ce dernier fil dépasse la limite dont je viens de parler; cette limite d'ailleurs varie avec la pureté et le degré de recuit des fils que l'on emploie.

Je vais citer deux séries d'observations qui ont été faites: la première sur des fils qui avaient été préalablement recuits à une température élevée (300° environ), la seconde sur d'autres fils pris dans l'état de recuit où le commerce a coutume de les livrer; ces fils provenaient les uns et les autres de la même bobine et avaient 1 millimètre de diamètre.

Comme je voulais apprécier la température du fil chaud, je n'ai pas pu suivre le procédé d'observation décrit au commencement de ce chapitre : j'ai été obligé d'ouvrir et de fermer le circuit à chaque expérience, et par conséquent je n'ai pu noter que des déviations de première impulsion; je me suis servi, pour échauffer l'un des fils, de l'étuve à sable dont j'ai parlé dans le chapitre II, et j'ai considéré la température de cette étuve comme étant celle du fil chaud; mais il est bien clair qu'en réalité la température de ce fil au moment du contact était toujours inférieure à celle de l'étuve, bien que je me sois efforcé de faire la manœuvre de l'expérience aussi rapidement que possible; les surfaces de contact ont été, bien entendu, maintenues constamment dans un état de netteté parfaite.

A l'exemple de M. Magnus, je donne le signe + aux déviations produites par les courants dirigés du fil chaud au fil froid, et le signe — aux déviations produites par les courants de direction opposée.

Première série.

Températures du fil chaud.	Déviations.
257°	— 62
240	— 33
226	— 28
213	— 15
198	— 7
165	0
145	+ ½
138	+ 1
132	+ 2 ½
123	+ 3
118	+ 8
112	+ 5
108	+ 6
105	+ 6
94	+ 6

Dans la série qui précède, le renversement du courant correspond à peu près à la température de 165°, et le maximum des déviations positives à 120°.

Deuxième série.

Températures du fil chaud.	Déviations.
109°	+ 12
119	+ 13
148	+ 12
167	+ 13
182	+ 16
195	+ 17
200	+ 9
215	+ 6
232	— 7

Deuxième série. (Suite.)

Températures du fil chaud.	Déviations.
252°	— 26
259	— 51
252	— 10
212	— 7
204	+ 13
197	+ 16
189	+ 10
180	+ 7
168	+ 6

Dans cette nouvelle série d'expériences, le courant a changé de direction, la première fois vers 220° et la seconde vers 210°; les déviations positives ont atteint leur valeur maximum vers 195°.

On voit que les éléments de la courbe qui représente les forces électromotrices du couple (Zn chaud — Zn froid) varient avec le recuit des fils dont on se sert; mais la forme générale de la courbe reste toujours la même. Elle a beaucoup d'analogie avec celle de la courbe (Sn — Pb) tracée *fig.* 30.

102. Le mercure chaud mis en contact avec le mercure froid ne donne pas la moindre trace de courant. Ce résultat négatif a été constaté par M. Matteucci (1), puis par M. Magnus (2). Je l'ai vérifié moi-même en procédant à peu près de la même manière que M. Magnus, et son exactitude me paraît hors de doute. Mais il ne prouve nullement, à mon avis, que le mercure soit dépourvu de pouvoir ther-

(1) *Lezioni di Fisica*, p. 235; 1844.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXIII, p. 469; et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 413.

mo-électrique, comme M. Matteucci l'a pensé ; nous avons vu que le mercure peut former avec les autres métaux des couples dont la force électromotrice est très-grande, et si l'on n'obtient pas de courant quand on met du mercure chaud en contact avec du mercure froid, cela tient uniquement sans doute à ce qu'il est impossible d'établir un contact entre deux colonnes liquides sans les souder de manière à faire cesser toute discontinuité. Pour énoncer d'une manière complétement exacte le fait dont nous nous occupons, il faudrait dire, non pas que le mercure chaud mis en contact avec le mercure froid ne donne pas de courant, mais bien : que les différences de température qui peuvent exister entre les diverses portions d'une colonne *continue* de mercure ne donnent jamais naissance à un courant ; or en cela le mercure se comporte exactement comme les métaux solides. Les inégalités de température qui peuvent exister dans un circuit solide continu et homogène, ne produisent jamais de courant ; il n'y a donc aucune raison pour exclure le mercure de la liste des métaux thermo-électriques.

103. Je viens de poser en principe qu'il n'y a jamais de courant développé dans un circuit homogène et continu. Ce principe, je m'empresse de le faire remarquer, est en opposition avec les idées généralement admises, et ne paraît pas, au premier coup d'œil, pouvoir se concilier avec une expérience très-connue que l'on doit à M. Becquerel.

L'expérience dont je veux parler est celle-ci : on met les extrémités d'un multiplicateur en contact avec les deux bouts d'un fil de platine, après avoir roulé une portion de ce fil en hélice, ou simplement après y avoir fait un nœud (*fig.* 20), puis l'on chauffe avec une lampe à alcool dans le voisinage de la spirale ou du nœud ; l'on obtient ainsi un courant dirigé du point échauffé vers l'obstacle (spirale ou nœud) sans qu'il y ait de discontinuité dans le fil.

Pour apprécier la valeur de cette expérience, il faut te-

nir compte de l'observation suivante, que j'ai faite il y a déjà longtemps et qui se trouve mentionnée dans les *Comptes rendus*, 4 avril 1853 : il n'y a jamais de courant développé dans le cas de l'hélice, quand l'hélice est exécutée avec soin, de manière qu'il n'y ait pas de contact entre les tours de spire consécutifs. Le courant manque également avec le fil noué, quand les portions de fil qui se croisent passent l'une sur l'autre sans se toucher, quelque rapprochées qu'elles puissent être. En définitive la production du courant n'a lieu qu'autant qu'il y a contact entre une partie chaude et une partie froide. L'expérience ainsi envisagée n'est plus en désaccord avec le principe que j'ai posé ; car si dans le cas du nœud, par exemple, le fil *aocb* (*fig.* 21), pris dans son ensemble, est continu, il n'en est pas de même de la partie *aob* qui seule compose le circuit parcouru par le courant; il est bien clair que le courant qui chemine suivant la direction *adob*, rencontre en *o* une solution de continuité.

104. On croit généralement que l'expérience dont je viens de parler ne peut être exécutée qu'avec un fil de platine; on peut la faire avec un métal quelconque et elle réussit très-bien avec un fil d'or; mais, dans tous les cas, le succès dépend de la condition que j'ai indiquée et la direction du courant varie d'un métal à l'autre, aussi bien que dans le cas d'un circuit discontinu; ainsi lorsqu'on emploie un fil d'or, le courant est dirigé de *l'obstacle* (spirale ou nœud) vers le point échauffé.

105. Quand on opère sur un fil de platine replié sur lui-même *adonciob* (*fig.* 21), et que la lampe est placée en *d*, le galvanomètre accuse, comme je l'ai dit plus haut, un courant qui marche dans le sens des grandes flèches, c'est-à-dire de *d* vers *b* en passant par le point *o*; mais ce courant n'est pas le seul que développe le contact établi en *o*; il est clair que ce contact doit donner naissance à un second

6.

courant qui circule dans la boucle *cnoi* en suivant la direction *cnoi* indiquée par les petites flèches.

Pour constater l'existence de ce deuxième courant, il suffit de prendre deux fils de platine bien identiques *aeoc* et *fodb* (*fig.* 22), de les disposer en croix de manière à établir un contact en *o* et de mettre les extrémités libres des fils en communication avec deux galvanomètres placés comme l'indique la figure. Si l'on vient à chauffer le fil *ao* en *e*, on trouve que le circuit *aeof* est parcouru par un courant dirigé dans le sens des grandes flèches, et qu'un autre courant dirigé dans le sens des petites flèches circule dans le circuit *codb*; quand on ouvre ce dernier circuit, l'intensité du courant développé dans le premier augmente d'une petite quantité; pour une certaine disposition des appareils, j'ai trouvé que la déviation du galvanomètre placé dans le circuit *aeof* était en moyenne de 35° quand le circuit *bdoc* était fermé et de 40° quand le deuxième circuit était ouvert. Le fait s'explique aisément d'après la théorie établie des courants dérivés; en effet, le circuit primitif se compose du fil du galvanomètre, du fil de platine *aeof* et de la solution de continuité établie en *o*, qui constitue en quelque sorte la résistance de la source; l'intervalle de dérivation (j'emploie ici les dénominations adoptées par M. Pouillet) comprend le fil du galvanomètre et le fil de platine *aeof*, mais non la solution de continuité; par conséquent le courant partiel qui circule dans le fil *aeof*, après qu'on a établi la dérivation *dbco*, ne doit pas être tout à fait égal au courant primitif.

106. On peut aisément démontrer au moyen des considérations qui précèdent, que les spirales employées dans l'expérience du n° 93 sont tout à fait superflues, comme je l'ai annoncé en commençant.

Supposons, pour plus de simplicité, que l'on mette en contact un fil froid *abcd* déplié en ligne droite et un fil

chaud *edobfc* (*fig.* 23) qui forme un seul tour de spire.

Il y aura trois points de croisement *c*, *b* et *d*; mais il est clair que les courants résultant des contacts établis en *c* et *b* circuleront exclusivement, les uns dans le circuit *cfb*, les autres dans le circuit *bod*, et que le courant provenant du contact *d* arrivera seul au galvanomètre mis en communication avec les extrémités *a* et *e* des fils; le tour de spire *obfc* n'ajoutera rien par conséquent à l'intensité du courant obtenu; il est évident d'ailleurs que l'on peut dire d'une spirale à tours nombreux ce que je viens de dire d'un seul tour de spire; j'ai vérifié cette conclusion par des observations directes : J'ai pris deux fils de platine dont les extrémités étaient roulées en spirales plates; j'ai fait rougir l'une de ces spirales, je l'ai posée à plat sur l'autre spirale restée à la température ambiante et j'ai noté la déviation du galvanomètre placé dans le circuit, puis j'ai recommencé l'expérience en n'établissant cette fois qu'un seul point de contact entre les deux spirales; ce système d'observations comparatives a été répété un assez grand nombre de fois et j'ai trouvé qu'en moyenne la déviation était de 21° pour le premier mode de contact et de 20° pour le second; un long fil fin avait été introduit dans le circuit du galvanomètre pour diminuer l'amplitude des déviations.

107. Il me reste à parler d'une autre expérience qui, comme celle de M. Becquerel que je viens d'analyser, semble prouver qu'une inégale distribution de température peut produire un courant dans un fil continu; voici en quoi consiste cette expérience, que j'ai fait connaître moi-même dans la Note des *Comptes rendus* citée plus haut, 4 avril 1853 : On prend un long fil de zinc préalablement recuit à une haute température, on le met en communication par ses deux extrémités avec un galvanomètre et l'on échauffe sa partie moyenne au moyen d'une lampe que l'on fait mouvoir lentement; l'on obtient ainsi un

courant dirigé dans le sens du mouvement donné à la lampe; il ne saurait y avoir ici de solution de continuité; mais il me paraît certain que le courant observé est dû non à une inégale distribution de la température, mais bien à une modification de texture, à une variation de recuit; or il n'est pas douteux que l'on ne puisse obtenir un courant dans un circuit continu lorsque ce circuit se compose de parties qui diffèrent par leur nature chimique ou seulement par leur état de recuit; ce que je cherche à prouver en ce moment, c'est que la différence de température seule ne produit jamais de courant sans qu'il y ait discontinuité dans le circuit.

108. La distinction que je viens d'établir présente, je le reconnais, une apparence de subtilité; on peut objecter que la température elle-même n'est pas autre chose qu'une modification de l'état moléculaire et demander en quoi diffère la modification que j'appelle *variation* du recuit, de celle qui constitue la température; pour répondre à cette question d'une manière complétement satisfaisante, il faudrait connaître la constitution moléculaire des corps et la nature du mouvement qui, d'après les idées modernes, constitue la chaleur; mais on peut dire que la modification de texture que je désigne sous le nom de *recuit*, se distingue de la température par ce caractère, qu'elle subsiste plus ou moins longtemps après que la température qui l'a fait naître a cessé d'exister.

109. J'ai essayé de reproduire l'expérience du n° 107 sur des fils de diverses natures et notamment sur des fils de cuivre, et voici le résultat auquel je suis arrivé. Quand les fils mis en expérience sont parfaitement recuits, il n'y a pas la moindre trace de courant; mais on obtient des courants bien marqués en se servant de fils écrouis; dans le cas d'un fil de cuivre, le courant est dirigé comme avec le fil de zinc dans le sens du mouvement de la lampe; or il ne saurait y

avoir de doute sur l'origine du courant obtenu avec le cuivre écroui ; quand la lampe placée d'abord en *a* (*fig.* 24) a été lentement amenée en *b*, on a de *a* en *b* une portion de fil recuit, placée entre deux parties écrouies ; le contact *a* est à peu près à la température ambiante et le contact *b* à une température élevée, et comme il résulte des recherches de M. Magnus que dans le couple (Cu recuit — Cu écroui) le courant marche, à travers la soudure chaude, du fil recuit au fil écroui, l'on doit obtenir un courant dirigé dans le sens du mouvement de la lampe : ce qui arrive en effet.

110. Au premier abord il paraît impossible d'étendre cette explication au cas d'un fil de zinc qui a été à l'avance complétement recuit. On peut y parvenir cependant au moyen d'une hypothèse qui consiste à admettre que le zinc soumis à l'action d'une forte chaleur éprouve deux modifications de texture différentes, l'une permanente, qui persiste indéfiniment, comme le recuit chez tous les autres métaux, l'autre passagère, qui disparaît d'elle-même quelques minutes après le complet refroidissement. Dans cette supposition, un fil de zinc qui a été fortement échauffé ne conserve tout son recuit que quelques instants après le refroidissement ; plus tard, il ne peut plus être considéré que comme un fil incomplétement recuit et par conséquent il doit se comporter comme le fil de cuivre écroui dont j'ai parlé tout à l'heure ; j'appelle ici *recuit* toute modification de texture due à l'action de la chaleur, aussi bien celle qui donne de la fragilité au métal que celle qui a pour effet de le rendre plus doux.

Il restait à rechercher si réellement le zinc peut éprouver la modification de texture passagère que j'ai été conduit à lui attribuer ; les expériences que je citerai dans le chapitre suivant (n° 127), ne me paraissent pas laisser de doute sur ce point.

111. En définitive, il résulte de la discussion qui pré-

cède : 1° que dans l'expérience de M. Becquerel le circuit est réellement discontinu ; 2° que dans l'expérience relative au fil de zinc le courant est dû à une modification de texture et n'appartient pas par conséquent à la classe des courants qui fait l'objet de ce chapitre ; il est donc permis de dire que *l'inégale distribution de la température ne produit jamais de courant dans un circuit homogène et continu.*

112. Les courants thermo-électriques développés dans les circuits composés d'un seul métal fournissent l'une des plus fortes objections que l'on puisse opposer à la théorie des flux de chaleur ; en effet, pour expliquer suivant cette théorie le courant qui se produit quand un fil de platine chaud est mis en contact avec un fil de platine froid, on a coutume de dire que le flux de chaleur qui traverse la surface de contact des deux fils, est supérieur à celui qui se propage en sens inverse dans le fil échauffé ; mais on ne peut pas douter que, dans le cas des fils d'or, le flux de chaleur qui franchit la solution de continuité ne soit également supérieur à celui qui parcourt le fil échauffé, et pourtant le courant électrique suit dans les deux cas des directions opposées.

113. Nous venons de passer en revue une classe de courants qui sont dus à une simple différence de température ; ceux qui font l'objet du chapitre III provenaient exclusivement de la différence de nature chimique des deux métaux mis en contact, car, d'après le mode d'échauffement employé, ces métaux avaient toujours la même température ; nous allons maintenant examiner le cas où un contact est établi entre des fils de natures différentes pris à des températures différentes.

114. Le mode d'observation est toujours celui que j'ai décrit au commencement de ce chapitre ; les deux fils de natures différentes *ac* et *bc* (*fig.* 19) sont mis en communi-

cation par l'une de leurs extrémités avec un galvanomètre; on ferme le circuit en établissant un contact en *a* et l'on fait naître le courant en échauffant l'un ou l'autre des fils dans le voisinage du contact.

Dans le plus grand nombre des cas, le courant est dirigé comme si l'on échauffait le point de contact même, mais il n'en est pas toujours ainsi; quand les fils employés appartiennent au groupe de métaux, cuivre, argent, or, zinc, le sens du courant varie avec le point d'application de la chaleur; la force électromotrice qui résulte de la différence de nature chimique se trouve dominée par la force électromotrice qui provient de la différence de température.

115. (Cu — Ag). — Quand on échauffe le fil d'argent, le courant marche de l'argent au cuivre; quand on échauffe le fil de cuivre, le courant va du cuivre à l'argent; en d'autres termes, le courant marche toujours du fil chaud au fil froid, comme si les fils étaient tous deux d'argent ou tous deux de cuivre; je suppose, bien entendu, que le contact est établi entre des surfaces métalliques bien nettes, que le cuivre n'est pas oxydé et que l'argent n'a pas subi une certaine modification dont j'ai déjà parlé et que j'étudierai n° 126.

(Cu — Au). — Le courant marche toujours du fil froid au fil chaud, comme si les deux fils étaient d'or.

(Ag — Au). — Même résultat.

116. (Cu — Zn), (Ag — Zn), (Au — Zn). — Le courant marche dans ces trois circuits du fil chaud au fil froid, comme si les deux fils étaient tous deux de zinc.

Ce dernier résultat se constate très-nettement et avec facilité quand on n'échauffe que modérément les fils employés; mais quand on les soumet à un certain degré de chaleur, il se produit alors une modification de la surface de contact qui vient changer et compliquer les résultats; comme les trois couples se comportent exactement de

la même manière, je supposerai qu'il s'agit du couple (Ag — Zn). Si la lampe est placée sous le fil d'argent à une assez grande distance du contact pour que la température de ce point ne s'élève pas au delà d'une centaine de degrés, le courant marche, comme je l'ai dit, du chaud au froid, c'est-à-dire de l'argent au zinc; mais si l'on rapproche la lampe du point de contact, on voit le courant changer de direction et marcher du zinc à l'argent; ce renversement n'est pas du tout l'analogue de ceux que nous ont fournis les couples (Cu — Fe), (Ag — Fe), (Zn — Fe) et autres; avec ces derniers couples le renversement se produit quand on échauffe le contact même et dépend uniquement de la température; le couple (Ag — Zn), au contraire, donne pour toute température un courant dirigé de l'argent au zinc quand on échauffe le point de contact; le changement de direction dont nous nous occupons ici provient uniquement de ce qu'à une certaine température le contact de l'argent chaud modifie la surface du zinc, de telle sorte que l'argent et le zinc ne se touchent plus que par l'intermédiaire d'un troisième corps, le zinc modifié; alors on n'a plus affaire à un circuit binaire; on se trouve en présence d'un circuit ternaire du genre de ceux qui font l'objet du chapitre suivant.

117. On peut prouver d'une manière très-simple l'exactitude de cette interprétation; après avoir constaté que pour un faible échauffement le courant marche du fil chaud au fil froid, on place la lampe sous le fil d'argent très-près du contact, de manière à intervertir la direction du courant; puis, cela fait, on éteint la lampe et on laisse refroidir les fils sans les déplacer; quand le refroidissement est complet, on échauffe de nouveau, mais très-faiblement, l'un ou l'autre des fils, et l'on trouve qu'alors le courant marche du fil froid au fil chaud; si l'on change le point de contact, le courant marche de nouveau du fil chaud au fil froid pour

le même degré d'échauffement; il est donc hors de doute que le changement de direction dont nous nous occupons dépend d'une modification de la surface de contact; j'expliquerai dans le chapitre suivant quel est le genre d'influence exercé par cette modification.

CHAPITRE V.

Influence des oxydes et autres corps déposés en couches minces sur la surface de contact : 1° quand les fils qui forment le circuit sont de même nature (118-128); *2° quand ils sont de natures différentes* (129-135).

118. Depuis longtemps on a reconnu que les courants thermo-électriques qui se produisent dans les circuits formés d'un seul métal, dépendent en une certaine mesure de l'état d'oxydation des fils qui composent le circuit, lorsque ces fils sont oxydables; mais on a généralement méconnu le véritable rôle de la couche d'oxyde, et le mode d'action qu'on lui a attribué ne permet d'établir aucune liaison entre les faits observés. Ces faits, très-nombreux et au premier abord assez complexes, peuvent tous être ramenés à une explication commune, dont le point de départ est une expérience très-simple, que je vais rappeler d'abord.

119. Si l'on prend deux fils d'argent *ab* et *ac*, communiquant avec un galvanomètre par leurs extrémités *b* et *c*, et qu'on ferme le circuit en établissant en *a* (*fig.* 25) un contact métallique entre deux surfaces bien nettes, il suffira, comme nous l'avons vu n° 98, de chauffer quelque part en *d* dans le voisinage de *a* pour obtenir un courant dirigé du fil chaud au fil froid, c'est-à-dire de *d* vers *a*; mais si, au lieu de mettre les fils d'argent directement en contact, on interpose en *a* une lame de platine aussi mince qu'on voudra, le courant qui se produira quand on viendra à chauffer en *d*, marchera non plus de *d* vers *a*, mais de *a*

vers *d*, c'est-à-dire du fil froid au fil chaud. Il ne saurait y avoir de doute sur la cause de ce renversement ; quand une lame de platine est interposée en *a*, deux forces électromotrices opposées se trouvent mises en jeu sur ce point; l'une d'elles résulte du contact du fil *ab* avec l'une des faces de la lame de platine et l'autre provient du contact établi entre la seconde face de cette lame et le fil *ac*. Si les deux contacts étaient à la même température, il n'y aurait pas de courant produit, parce que les deux forces électromotrices étant égales se neutraliseraient ; mais comme la température du second contact est inférieure à celle du premier, celui-ci fait la loi et le courant observé est dirigé du platine vers le fil chaud, c'est-à-dire de *a* vers *d*.

120. Lorsqu'on établit un contact entre deux fils dont la surface est recouverte d'une couche mince d'oxyde, de carbure ou de toute autre substance conductrice, cette couche mince joue absolument le même rôle que la lame de platine dans l'expérience qui précède, et l'on peut dans chaque cas prévoir la direction que suivra le courant, pourvu qu'on connaisse le rang qu'occupe dans la série thermo-électrique le corps interposé.

Ce rang a été déterminé, pour un certain nombre de corps, au moyen des expériences mêmes qui font l'objet de ce chapitre; mais pour exposer les faits d'une manière plus nette, je ferai connaître tout d'abord la liste que j'ai été conduit à former ; la voici :

Fer oxydé,
Platine,
Argent carburé,
Cuivre,
Argent,
Or,
Zinc,
Cuivre oxydé,
Fer,
Fer carburé.

Chacun des corps compris dans cette liste est *négatif* par rapport à ceux qui le suivent, et *positif* par rapport à ceux qui le précèdent. J'ai indiqué (n° 4) le sens qu'il faut attacher aux mots *positif* et *négatif*.

121. L'influence des couches minces interposées entre les surfaces de contact se fait sentir aussi bien dans les circuits formés de deux métaux différents que dans les circuits composés d'un seul métal. Nous examinerons d'abord ce qui se passe dans cette dernière classe de circuits.

122. (Fe — Fe oxydé — Fe). Nous avons vu que dans le circuit (Fe — Fe) le courant marche du fil froid au fil chaud, quand le contact est établi entre des surfaces métalliques; il conserve encore la même direction quand l'un des fils est oxydé ou qu'ils le sont l'un et l'autre. La couche d'oxyde interposée entre les deux surfaces métalliques développe deux forces électromotrices opposées; mais comme il résulte du mode d'échauffement employé que les deux surfaces de cette couche d'oxyde sont à des températures inégales, le contact établi entre l'oxyde et le plus chaud des deux fils devient prépondérant; et comme l'oxyde est négatif par rapport au fer, le courant marche de l'oxyde vers le fil échauffé, ou, ce qui revient au même, du fil froid au fil chaud.

123. (Cu — Cu oxydé — Cu). — Le courant marche du fil froid au fil chaud dans le circuit (Cu — Cu) quand le contact est établi entre deux surfaces métalliques; il marche au contraire du fil chaud au fil froid quand une couche mince d'oxyde recouvre les surfaces de contact ou seulement l'une d'elles; pour expliquer ce fait d'après l'idée théorique que j'ai exposée tout d'abord, il suffit d'admettre que l'oxyde de cuivre est positif par rapport au cuivre : c'est ce que j'ai admis en dressant la liste des corps thermo-électriques qui se trouve plus haut (n° 120.)

124. Comme on le voit, le rôle des oxydes est très-facile à expliquer quand on se place au point de vue que j'ai adopté; voyons comment il est interprété par la théorie des flux de chaleur. Quand on opère sur des fils de cuivre et que le fil chaud a été recouvert d'une couche d'oxyde par une application convenable de la flamme, le courant va du fil chaud au fil froid, parce qu'alors, dit-on, la conductibilité extérieure du bout échauffé étant augmentée par la couche d'oxyde qui le recouvre, le flux de chaleur qui traverse les sections de cette partie du fil diminue par cette circonstance et devient conséquemment moindre que le flux qui passe dans le fil froid dont le pouvoir rayonnant est resté très-faible; le pouvoir thermo-électrique de ce dernier fil doit donc l'emporter et le courant se diriger comme l'indique l'observation.

D'après cette explication, le renversement du courant qui se produit quand le fil chaud est oxydé proviendrait, non pas de l'oxyde qui se trouve placé au point de contact, mais de la couche qui recouvre le fil chaud en dehors et à une certaine distance de ce point; or il est facile de prouver que le sens du courant dépend exclusivement de l'état de la surface au point où le contact s'opère; si l'on prend deux fils de cuivre, l'un *ac* (*fig.* 26) parfaitement décapé et brillant, et l'autre *ab* complétement oxydé; qu'avec une lime ou un couteau on enlève l'oxyde de ce dernier fil sur une longueur de 1 millimètre ou 2, puis qu'on établisse le contact entre la petite surface *a* mise à nu et le premier fil, quand on viendra à chauffer en *d*, le courant marchera de *a* vers *d* absolument comme si toute la surface du fil *ab* était dépouillée d'oxyde; il est bien clair que, lorsqu'on fait cette expérience, la lampe doit être placée assez loin du contact *a* pour ne pas oxyder de nouveau la surface qui a été mise à découvert; l'explication que j'ai citée plus haut repose donc sur un fait inexactement observé.

On peut ajouter que si le renversement du courant pro-

duit par l'oxydation du cuivre résultait de ce que la conductibilité extérieure se trouve augmentée, l'oxyde de fer devrait, lui aussi, faire marcher le courant du fil chaud au fil froid : car l'oxyde de fer possède un pouvoir rayonnant supérieur à celui du fer métallique.

125. (Fe — Fe carburé — Fe). — Quand un fil de fer est maintenu pendant quelques minutes dans la partie bleue de la flamme d'une lampe à alcool, il se recouvre d'un dépôt qui a tout l'aspect du noir de fumée, mais qui doit cependant contenir une certaine quantité de fer ; car d'une part il prend la teinte rouge du colcotar quand on le place quelques instants dans la flamme oxydante, et d'un autre côté la flamme bleue ne produit pas de dépôts analogues sur les métaux autres que le fer ; je désignerai par le nom de *carbure de fer* le dépôt dont il s'agit ; il est indifférent, pour le but que nous nous proposons de connaître sa véritable nature chimique, il suffit de savoir dans quelles circonstances il se produit et on l'obtient très-aisément de la manière que j'ai indiquée ; seulement il paraît nécessaire d'employer de l'alcool à 36° donnant une flamme bien bleue ; l'alcool plus étendu brûlant avec une flamme jaunâtre ne donne pas naissance au dépôt dont nous nous occupons.

Quand ce dépôt recouvre les surfaces de contact d'un circuit (Fe — Fe), le courant marche du fil chaud au fil froid ; il est nécessaire, quand on fait l'expérience, de placer la lampe près du point de contact, parce que le carbure de fer est mauvais conducteur et qu'on ne l'obtient pas en couches très-minces ; mais les courants que l'on développe sont très-énergiques ; le galvanomètre dont je me suis servi n'a qu'une sensibilité médiocre et j'ai obtenu des déviations permanentes voisines de 90° ; la direction du courant se trouvait indiquée à l'avance par la place qui a été assignée au carbure de fer dans la série thermo-électrique.

126. (Ag — Ag carburé — Ag). — Quand on maintient pendant quelques minutes un fil d'argent dans la flamme bleue d'une lampe à alcool, la partie échauffée devient mate, et bien qu'il ne se forme pas un dépôt d'épaisseur appréciable, on ne peut pas douter que la surface du fil ne se trouve recouverte d'une couche qui diffère en quelque chose de l'argent placé au-dessous; comme cette couche ne se forme pas dans la flamme oxydante, je présume que c'est une combinaison de charbon et d'argent, et sans attacher aucune importance à cette dénomination, je l'appelle *argent carburé*.

Quand les surfaces de contact d'un circuit (Ag — Ag) ont été modifiées par l'espèce de cémentation dont je viens de parler, le courant marche très-nettement du fil froid au fil chaud; il suffit de gratter avec un outil d'acier les surfaces carburées pour remettre à nu l'argent et alors le courant marche de nouveau du fil chaud au fil froid.

127. (Zn — Zn modifié — Zn). — Quand un fil de zinc est assez fortement échauffé pour éprouver un commencement de fusion, sa surface subit une modification singulière qui change pour quelque temps les propriétés thermo-électriques du fil. Nous avons vu que dans le circuit (Zn chaud — Zn froid), le courant marche du fil chaud au fil froid quand le contact est établi entre des surfaces bien nettes et que la température du fil chaud ne dépasse pas une certaine limite; lorsque la surface de l'un des fils de zinc a été préalablement modifiée par une forte chaleur, le courant marche au contraire du fil froid au fil chaud, bien que la température de ce dernier fil reste au-dessous de la même limite : mais ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que la modification de surface qui résulte d'une forte chaleur ne persiste que pendant les trois ou quatre minutes qui suivent le refroidissement : j'ai très-fortement échauffé un fil de zinc et après l'avoir laissé complétement refroidir,

je l'ai mis en contact avec un autre fil de zinc qui avait été bien gratté et porté à la température de 100°, le courant a marché du fil froid au fil chaud; la déviation du galvanomètre a été de 45°; trois ou quatre minutes plus tard, j'ai de nouveau chauffé jusqu'à 100° le fil dont la surface avait été grattée et je l'ai remis en contact avec le second fil resté à la température ambiante; cette fois le courant a marché du fil chaud au fil froid, et la déviation a été de 6°; la double observation que je viens de citer a été répétée un grand nombre de fois et elle a toujours donné le même résultat; ainsi il paraît certain que le zinc est susceptible d'éprouver sous l'action d'une forte chaleur une modification de texture qui subsiste quelques minutes seulement après le refroidissement complet.

128. La direction du courant dans les divers circuits qui viennent d'être examinés, se trouve toujours indiquée par la liste placée au commencement de ce chapitre, quand on admet l'explication que j'ai donnée du mode d'action des couches interposées.

Cette explication permet d'apercevoir les conditions qu'il faut remplir dans tous les cas pour obtenir les résultats indiqués : 1° il ne faut pas que la couche placée entre les surfaces de contact soit trop mince ni trop épaisse; si elle est trop mince, ses deux surfaces sont sensiblement à la même température et alors les choses doivent se passer comme si le contact était établi directement entre les surfaces métalliques des fils; si au contraire la couche interposée est trop épaisse, on n'obtient plus de courant du tout, parce qu'en général les substances dont nous étudions ici l'action sont de mauvais conducteurs : dans chaque cas, on arrive, par un tâtonnement facile, à découvrir l'épaisseur qu'il convient de donner à la couche interposée; 2° il faut éviter de presser fortement l'un contre l'autre les fils qui ont été recouverts d'une couche d'oxyde ou de toute autre

substance, parce que la couche superficielle pourrait se trouver enlevée sur quelques points et qu'alors un contact direct s'établirait entre les surfaces métalliques.

129. Nous allons maintenant examiner l'action des couches minces interposées dans le cas d'un circuit formé de deux métaux différents.

Action de l'oxyde de fer.

(Pt — Fe oxydé — Fe). — Si l'on établit un contact entre un fil de fer oxydé et un fil de platine et qu'après avoir fermé le circuit en mettant les extrémités libres des fils en communication avec un galvanomètre, on chauffe l'un de ces fils près du point de contact, on trouve que le contact marche du fil froid au fil chaud, comme si les deux fils étaient l'un et l'autre de fer.

Lorsque la lampe est placée sous le fil de fer, on voit bien clairement que, d'après le rang assigné à l'oxyde de fer dans la série thermo-électrique, le courant doit effectivement marcher du platine au fer; car d'une part le contact (Fe oxydé — Fe) se trouve à une température plus élevée que le contact (Fe oxydé — Pt), et d'un autre côté, la force électromotrice résultant du contact des deux premiers corps est supérieure à celle qui provient du contact des deux seconds, même à températures égales : par ce double motif, la force électromotrice (Fe oxydé — Fe) est prépondérante et il ne saurait y avoir d'incertitude sur la direction du courant; il n'en est plus de même quand la lampe est placée sous le fil de platine, car si d'une part le contact (Fe oxydé — Pt) se trouve alors porté à une température plus élevée que le contact (Fe oxydé — Fe), de l'autre la force électromotrice correspondante à une température donnée est plus grande pour le dernier couple que pour le premier; on ne peut donc pas dire à l'avance laquelle

des deux forces doit faire la loi dans les conditions de l'expérience; il faudrait connaître pour cela les températures des deux contacts et la loi qui lie pour chacun des couples la force électromotrice à la température; mais puisqu'en fait le courant marche du fer au platine, il en résulte que la force (Fe oxydé — Pt) est prépondérante et la position assignée à l'oxyde de fer sur la liste des corps thermo-électriques se trouve justifiée.

130. Ce qui vient d'être dit du circuit

(Pt — Fe oxydé — Fe)

s'applique évidemment aux circuits analogues

(Cu — Fe oxydé — Fe), (Ag — Fe oxydé — Fe),
(Au — Fe oxydé — Fe), (Zn — Fe oxydé — Fe);

j'ai constaté qu'en effet dans tous ces circuits le courant marche du fil froid au fil chaud, comme si les deux fils étaient de fer. Quand on opère sur les métaux platine, argent ou or, on peut placer la lampe très-près du point de contact et alors on obtient des déviations galvanométriques permanentes de 90° ou à peu près; quand on emploie le cuivre (qu'il ne faut pas oxyder) ou le zinc (qu'il faut éviter de fondre), on est obligé de chauffer avec plus de ménagement et alors les déviations sont moins considérables, mais la direction du courant est encore très-nettement accusée.

Action du carbure de fer.

131. J'ai successivement examiné les circuits

(Pt — Fe carburé — Fe), (Cu — Fe carburé — Fe),
(Ag — Fe carburé — Fe),
(Au — Fe carburé — Fe), (Zn — Fe carburé — Fe),

et j'ai trouvé que dans tous ces circuits le courant marche du fil chaud au fil froid; c'est pour rendre compte de ce fait que le fer carburé a été placé à la fin de la série thermo-électrique; cette position admise, l'action du fer carburé s'explique absolument de la même manière que celle du fer oxydé.

Action du cuivre oxydé.

132. J'ai constaté : 1° que dans les circuits

(Pt — Cu oxydé — Cu), (Ag — Cu oxydé Cu),
(Au — Cu oxydé — Cu), (Zn — Cu oxydé — Cu),

le courant marche du fil chaud au fil froid comme si les deux fils étaient tous deux de cuivre; 2° que dans le circuit (Cu — Cu oxydé — Fe) le courant marche toujours du cuivre au fer, quel que soit le fil échauffé; lorsqu'on opère sur le circuit (Cu — Cu oxydé — Fe) et que la lampe est placée sous le fil de fer, il faut, bien entendu, l'éloigner assez du point de croisement pour que la surface de contact du fer ne s'oxyde point; le résultat obtenu avec ce circuit s'explique très-bien en admettant que le cuivre oxydé occupe la place que je lui ai assignée dans la série thermo-électrique (n° 120) entre le zinc et le fer; dans cette supposition, en effet, les deux forces (Cu oxydé — Fe) et (Cu — Cu oxydé) sont toujours concordantes et le courant qui résulte de la somme de leurs actions doit toujours marcher du cuivre au fer; mais il convient de remarquer qu'il en pourrait encore être ainsi, quand même l'oxyde de cuivre serait positif par rapport au fer : alors les deux forces (Fe — Cu oxydé) et (Cu — Cu oxydé) étant opposées, le courant observé résulterait de la différence de leurs actions; mais il ne serait pas impossible que, dans les conditions de l'expérience, la force (Cu — Cu oxydé) restât toujours prépondérante; ainsi il est certain que le Cu oxydé est positif par rapport au platine, au cuivre, à l'argent et à

l'or; mais il n'est pas absolument certain qu'il soit négatif par rapport au fer.

Comme on le voit, la direction du courant dans tous les circuits où l'on fait intervenir l'oxyde de fer, le carbure de fer ou l'oxyde de cuivre, se trouve toujours déterminée par la liste du n° 120 lorsqu'on admet comme un fait général la prépondérance du contact qui se trouve le plus voisin du point échauffé.

Action de l'argent carburé.

133. L'influence de la modification de l'argent que j'ai désignée sous le nom *d'argent carburé,* n'est pas généralement appréciable dans les circuits formés de deux métaux différents, probablement parce que, la couche carburée étant mince et conduisant bien la chaleur, ses deux surfaces sont toujours à des températures peu différentes l'une de l'autre; le circuit (Cu — Ag carburé — Ag) est le seul dans lequel l'influence de la couche carburée se manifeste nettement; dans ce circuit le courant marche du fil froid au fil chaud, tandis qu'il marche du fil chaud au fil froid quand la surface de l'argent n'est pas carburée, je suppose, bien entendu, que la surface du cuivre est dans tous les cas parfaitement nette d'oxyde.

Action du zinc modifié sous l'influence de la chaleur.

134. La modification qu'éprouve le zinc sous l'influence d'une forte chaleur (n° 127) ne produit pas d'effet bien appréciable dans aucun des circuits que l'on peut former en associant le zinc à un autre métal; j'ai mentionné, n° 116, une modification de surface qui change très-nettement la direction du courant dans les circuits

(Au — Zn), (Cu — Zn), (Ag — Zn);

mais il faut remarquer que dans les expériences citées le

zinc n'est pas seulement soumis à une forte chaleur, il est chauffé en présence d'un autre corps et peut-être y a-t-il un commencement de combinaison.

135. Le circuit (Pt — Zn) présente à peu près les mêmes changements de direction que les trois circuits dont je viens de parler.

Quand les surfaces de contact sont bien nettes et qu'on chauffe modérément l'un ou l'autre des fils, le courant marche du platine au zinc; mais si, après avoir placé la lampe sous le fil de platine à une certaine distance du point de croisement, on l'approche graduellement de ce point, on voit pour une certaine position de la lampe le courant interverti se diriger du zinc au platine et il est facile de reconnaître que ce changement de direction est le résultat d'une modification permanente de la surface de contact; car si on laisse refroidir les fils sans les déplacer, de manière à ne pas changer le point de contact, on trouve ensuite que le courant marche du fil froid au fil chaud lorsqu'on vient à échauffer l'un de ces fils si faiblement que ce soit.

CHAPITRE VI.

Conclusions théoriques (136 — 139). — *Additions.* — *Évaluation de la force électromotrice développée dans les circuits formés d'un seul métal*

(Pt *chaud* — Pt *froid*), (Au *froid* — Au *chaud*),
(Cu — Cu *oxydé*), (Fe — Fe *oxydé*).

— *Courants développés dans les circuits de bismuth ou d'antimoine.*

Conclusions théoriques.

136. Je crois avoir démontré ce que j'avais annoncé en commençant, que la théorie des flux de chaleur est absolu-

ment inconciliable avec l'ensemble des faits observés et que celle du contact permet au contraire de les coordonner d'une manière très-simple ; cette théorie peut donc rendre quelques services lors même qu'on ne la considérerait que comme un moyen mnémonique ; mais j'ajouterai qu'il ne me paraît nullement démontré qu'une action de contact ne puisse pas être la véritable cause du mouvement électrique appelé *courant*.

137. Je ferai remarquer d'abord que l'hypothèse du contact aurait l'avantage de rattacher à une origine commune les courants hydro-électriques et les courants thermo-électriques ; l'on n'est pas complétement d'accord sur la cause qui produit les courants hydro-électriques eux-mêmes ; suivant une opinion qui a été longtemps admise sans conteste, les courants hydro-électriques résultent toujours d'*une combinaison chimique effectuée* ; mais, d'après une théorie plus moderne, la force électromotrice n'est pas autre chose que l'affinité elle-même ; on pourrait croire au premier abord qu'il n'y a pas de différence sérieuse entre ces deux manières de voir ; pour bien faire comprendre en quoi elles se distinguent, je vais avoir recours à une comparaison qui, sans être complétement exacte, fera, je crois, saisir très-nettement ma pensée : La gravité agit à des distances finies, tandis que l'action de l'affinité ne s'exerce qu'à des distances infiniment petites, mais l'une et l'autre peuvent être considérées comme des actions de présence ; or comment agit la gravité? Quand un corps pesant est placé à une certaine distance de la terre et abandonné à lui-même, il commence par se mouvoir, il tombe, puis, lorsqu'il a rencontré la surface du sol, il s'arrête et exerce indéfiniment contre cette surface une pression à laquelle on a donné le nom de *poids* ; le mouvement que le corps exécute en tombant est la manifestation dynamique de la gravité, le poids en est la manifestation statique ; ces deux effets d'une même cause sont

liés l'un à l'autre par une relation très-simple; mais à coup sûr on s'exprimerait fort inexactement si l'on disait que la force qui produit la chute d'un corps réside dans la pression que ce corps exercera contre la terre quand il sera tombé; eh bien, l'on commet, je crois, une inexactitude analogue quand on dit qu'un courant hydro-électrique résulte d'une combinaison chimique effectuée; si la nouvelle manière d'envisager cette classe de courants est exacte, le premier effet de l'affinité est de donner naissance au mouvement que nous appelons *courant électrique;* c'est la manifestation dynamique de l'affinité; puis, le courant ayant pour résultat d'amener les molécules des corps mis en présence dans des positions qui leur permettent de se combiner, la combinaison s'effectue et c'est la manifestation statique de l'affinité; il serait sans doute difficile de prouver que les choses se passent effectivement comme je viens de l'indiquer, mais je crois qu'il est permis de dire que la nouvelle théorie est tout au moins aussi vraisemblable que l'ancienne; or, suivant cette théorie, la force électromotrice mise en jeu n'est pas autre chose que l'affinité, c'est-à-dire une action de contact tout à fait analogue à celle dont je fais dépendre les phénomènes thermo-électriques.

138. On m'a objecté que la théorie du contact appliquée aux courants thermo-électriques conduirait nécessairement à admettre la possibilité du mouvement perpétuel, attendu que d'après cette théorie il n'y aurait aucun travail dépensé qui représentât le travail produit par le courant; quelle que soit la théorie que l'on admette, je ne crois pas que dans l'état actuel de la science on puisse dire exactement en quoi consiste le travail dépensé par une pile thermo-électrique; je suis porté à croire qu'il consiste dans une absorption ou un dégagement de chaleur qui se produit aux surfaces mêmes de contact, mais je n'ai pu jusqu'ici réussir à mettre ce fait en évidence; dans tous les cas, il me paraît

probable que, conformément à l'opinion générale des savants, le mouvement électrique peut être, en un certain sens du moins, considéré comme la transformation d'un mouvement calorifique ; mais en supposant ce point parfaitement établi, il n'en résulterait nullement que la force qui produit le mouvement électrique ne puisse pas être une action de contact.

139. Je vais de nouveau recourir à la comparaison dont je me suis servi tout à l'heure ; si, prenant à terre un corps pesant, je l'élève à une certaine hauteur et que je le laisse tomber, le travail produit par la chute sera exactement égal au travail que ma main aura exécuté en élevant le corps et l'on pourra dire que le second travail est une transformation du premier ; mais devra-t-on en conclure que la chute du corps doit être attribuée à l'action musculaire mise en jeu par ma volonté? Non assurément : le travail effectué par ma main sera la condition indispensable du mouvement de chute, mais ce mouvement n'en sera pas moins produit par une action de présence, la gravité ; de même l'on pourrait admettre tout à la fois que les courants thermo-électriques résultent d'une action de contact et que cependant le travail produit par le mouvement électrique est l'équivalent d'un autre travail produit par un mouvement calorifique.

Je n'insisterai pas sur ces considérations théoriques, auxquelles il serait impossible de donner en ce moment une forme précise ; mais j'ai cru devoir les présenter pour combattre la prévention qui jusqu'ici paraît s'être attachée à l'hypothèse du contact : cette hypothèse peut être fausse, mais je ne crois pas qu'on soit en droit de la repousser à priori comme une absurdité.

ADDITIONS.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DÉVELOPPÉE DANS LES CIRCUITS FORMÉS D'UN SEUL MÉTAL.

140. J'ai indiqué dans le chapitre IV (nº 94) une disposition qui permet de mesurer grossièrement la force électromotrice développée dans un circuit formé d'un seul métal; cette force ne comporte pas de mesures précises, parce qu'elle varie avec les températures des surfaces entre lesquelles le contact est établi, et qu'on ne peut pas déterminer ces températures même approximativement; on pourrait arriver à connaître la température du fil chaud à une certaine distance du point de croisement, mais il paraît absolument impossible de se rendre compte de la distribution de chaleur qui s'établit des deux côtés de la surface de contact; elle dépend d'une multitude de circonstances et notamment de la pression que les fils exercent l'un sur l'autre; lorsqu'ils ne font que se toucher très-légèrement, la force électromotrice est notablement plus grande que dans le cas où ils sont fortement serrés l'un contre l'autre, parce que dans ce dernier cas la différence des températures se trouve diminuée.

141. Toutefois les expériences dont je vais faire connaître les résultats peuvent donner une idée de la grandeur des forces électromotrices développées; j'ai opéré sur quatre circuits seulement :

(Pt chaud — Pt froid), (Au froid — Au chaud),
(Cu — Cu oxydé — Cu), et (Fe — Fe oxydé — Fe);

le couple normal (Bi — Cu) m'a servi de terme de comparaison pour les deux premiers; pour les deux autres, j'ai employé une pile (Bi — Cu) de 10 éléments.

J'ai trouvé que, dans les conditions où j'opérais, l'on

avait :

$$(\text{Pt chaud Pt froid}) = \frac{(\text{Bi} - \text{Cu})\ \text{couple normal}}{26 - 20,7} = 5,3,$$

$$(\text{Au froid Au chaud}) = \frac{(\text{Bi} - \text{Cu})\ \text{couple normal}}{20,6 - 20} = 0,6,$$

$$(\text{Cu} - \text{Cu oxydé} - \text{Cu}) = 10\ \frac{(\text{Bi} - \text{Cu})}{34,9 - 19,6} = 153,$$

$$(\text{Fe} - \text{Fe oxydé} - \text{Fe}) = 10\ \frac{(\text{Bi} - \text{Cu})}{33,7 - 19,7} = 140.$$

Les deux derniers circuits ont développé une force électromotrice très-supérieure à celle des premiers, et cela n'a rien qui puisse surprendre : dans les premiers la force électromotrice provient uniquement de la différence des températures ; dans les seconds elle résulte principalement d'une différence de nature chimique ; les circuits

(Cu — Cu oxydé — Cu) et (Fe — Fe oxydé — Fe),

que je peux maintenant désigner par les notations

(Cu — Cu oxydé), (Fe — Fe oxydé),

constituent de véritables couples de tous points comparables à ceux qui font l'objet du chapitre III ; on voit même que ce sont des couples très-énergiques.

Courants développés dans les circuits formés de bismuth ou d'antimoine.

142. J'ai rappelé dans le chapitre II (n° 33) les expériences de Seebeck, Sturgeon et autres physiciens sur les courants qui se produisent dans un circuit exclusivement composé de bismuth ou d'antimoine lorsqu'on échauffe certains points de ce circuit ; ces courants ont des directions différentes suivant que l'on échauffe telle ou telle partie, et l'on a appelé *points neutres* les points qui correspondent

aux changements de direction; ces points neutres ont fixé particulièrement l'attention des observateurs et l'on a cru pouvoir établir cette loi : que pour l'antimoine le courant traverse toujours le point neutre en se dirigeant de la partie chaude vers la partie froide, et que pour le bismuth, au contraire, le courant chemine toujours à travers le point neutre de la partie froide à la partie chaude.

En réfléchissant sur cette règle, j'ai été conduit à penser qu'elle ne pouvait pas être toujours exacte; supposons en effet que AB (*fig.* 27) soit un barreau de bismuth et que A et B soient deux points neutres jouissant de la propriété indiquée; lorsqu'on échauffera le barreau à gauche ou à droite du point neutre A en *a* ou en *b*, les directions du courant seront celles qu'indiquent les flèches placées au-dessus de ces points; de même si une lampe est placée en *c* ou *d*, l'on obtiendra des courants dirigés comme l'indiquent les flèches correspondant à ces lettres; or, puisque les directions qui correspondent aux points *a* et *c* sont opposées, il est évident que si on fait marcher la lampe graduellement de *a* vers *c*, on trouvera quelque part en C un point où le courant sera interverti et la figure fait voir que par rapport à ce nouveau point neutre le courant marchera de la partie chaude à la partie froide; il paraît donc évident, en général, que si pour un point neutre le courant marche de la partie chaude à la partie froide, il doit nécessairement marcher, pour le point neutre qui le suit immédiatement, de la partie froide à la partie chaude.

143. Pour vérifier cette conséquence, j'ai rempli de bismuth, par la méthode indiquée n° 82, un tube de la forme ABCD (*fig* 28), et au moyen de deux fils de cuivre soudés en A et B j'ai mis le bismuth en rapport avec un galvanomètre; puis échauffant successivement les divers points de la colonne CD, j'ai déterminé la direction du courant correspondant à chaque position de la lampe; j'ai trouvé ainsi

que la colonne CD présentait cinq points neutres distribués comme l'indiquent les cotes de la figure; la direction du courant obtenu en échauffant une partie déterminée du tube est celle qu'indique la flèche placée au-dessus de cette partie; le résultat, comme on le voit, a été tel que le faisait prévoir le raisonnement qui précède. [Les courants observés ne peuvent être attribués à l'échauffement des contacts (Bi — Cu), car, lorsque la lampe est placée en EC, le courant obtenu marche en sens contraire de celui qui résulterait de l'échauffement du contact (Bi — Cu) établi en B.]

144. M. Matteucci, se fondant sur la règle que je viens de discuter, a cru pouvoir établir un rapprochement entre les courants développés dans les circuits de bismuth et d'antimoine et ceux que l'on observe dans un circuit discontinu de platine; il me semble qu'on pourrait avec plus de raison assimiler un circuit de bismuth ou d'antimoine à un circuit formé de plusieurs métaux différents; en effet, les phénomènes observés dans un circuit d'antimoine ou de bismuth ne diffèrent en rien de ceux qui se produiraient dans un circuit composé, par exemple, d'une succession de tiges de cuivre et de fer; si le point I (*fig.* 29) représente le milieu d'une tige de cuivre AB, il est clair que le courant marchera de B vers A quand la lampe sera placée entre les points A et I et qu'il se dirigera au contraire de A vers B quand la lampe sera placée entre I et B; la direction ne changera pas quand on franchira le point B en s'avançant vers le point O, milieu de la tige en fer BC; mais dès qu'on aura dépassé le point O, la direction du courant se trouvera de nouveau intervertie; les points I et O seront donc des points neutres et l'on pourra dire que le courant traverse le premier en marchant de la partie froide à la partie chaude et le second en marchant de la partie chaude à la partie froide; si le circuit était formé non de deux, mais d'un plus grand nombre de métaux différents, les points neutres ne

coïncideraient plus avec les milieux des tiges de chaque métal, mais ils seraient toujours plus ou moins éloignés des points de contact établis entre les divers métaux composant le circuit.

D'après cela, il paraît peu probable que dans les circuits de bismuth ou d'antimoine les points neutres correspondent exactement, comme on a cru le remarquer, à des tranches qui diffèrent par la cristallisation du reste du circuit; il ne me paraît pas même certain, comme je l'ai déjà fait remarquer, que l'hétérogénéité du circuit provienne exclusivement d'une différence de cristallisation; il serait possible qu'elle dépendît, en partie du moins, de la présence d'une certaine quantité d'oxyde inégalement répartie dans la masse métallique.

NOUVELLES RECHERCHES SUR L'AZOTATE FERRIQUE;

PAR M. A. SCHEURER-KESTNER.

Dans un Mémoire sur les sels des sesquioxydes, M. Ordway (1) fait mention d'un azotate ferrique cristallisé, contenant 6 molécules d'eau :

$$Fe^{vi}, 6\,Az\Theta^2, \Theta^6 + 6\,H^2\,\Theta,$$

tandis que j'ai obtenu le même azotate contenant 18 molécules d'eau (2).

D'un autre côté, M. Wildenstein (3), dans un travail récent, donne les résultats d'analyses qui l'ont conduit à la

(1) *American Journal Scill*, (2), nº LXXVII, p. 197.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 337.
(3) *Journal für praktische Chemie*, LXXXIII, p. 243.

composition

$$Fe^{VI}, 6\,Az\Theta^2, \Theta^6 + 12\,H^2\Theta.$$

Ces trois formules exigent des quantités d'oxyde ferrique très-différentes, représentées par les nombres

27,02, 22,86, 19,80,

de sorte qu'il n'est pas possible de les confondre. Il est donc probable que ce sel peut cristalliser avec diverses proportions d'eau, selon les conditions dans lesquelles la cristallisation a lieu.

Les cristaux que j'ai analysés provenaient de la dissolution du fer dans de l'acide azotique ayant de 1,28 à 1,33 de densité. Par le refroidissement de la liqueur, ils se déposent en grandes quantités, à condition toutefois d'employer un léger excès d'acide azotique, les sels basiques mettant obstacle à la cristallisation.

Quelles que soient les quantités de liquide sur lesquelles on opère, ainsi que la lenteur de la cristallisation, on obtient de cette manière toujours de l'azotate ferrique à 18 molécules d'eau.

Les cristaux analysés par M. Wildenstein provenaient d'un produit commercial préparé par la dissolution directe du fer dans l'acide azotique de 1,260 de densité. Environ 150 litres de cette dissolution, abandonnés pendant 18 mois, lui fournirent 10 kilogrammes de cristaux à 12 molécules d'eau. Il est probable que cette dissolution était basique, comme l'est toujours l'azotate ferrique commercial, d'autant plus qu'elle avait été évaporée pour l'amener à la densité de 1,530.

Les recherches suivantes ont été faites dans le but de déterminer dans quelles conditions se forment ces cristallisations différentes.

Comme les cristaux à 18 molécules d'eau, que j'avais obtenus, s'étaient déposés par le refroidissement de la dis-

solution ferrique, j'ai essayé une cristallisation lente. Dans ce but, les cristaux ci-dessus ont été redissous et la dissolution, évaporée sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, a abandonné des prismes incolores :

$1^{gr},991$ de ces prismes ont produit 0,392 d'oxyde ferrique.

La formule

$$Fe^{VI}, 6\,Az\,\Theta^2, \Theta^6 + 18\,H^2\Theta$$

exige

Oxyde ferrique..........	19,80 pour 100
Trouvé.................	19,62 pour 100

Quoique la présence des sels basiques entrave la cristallisation, on peut cependant obtenir des cristaux en évaporant la dissolution à consistance sirupeuse.

$1^{gr},502$ de cristaux obtenus ainsi ont produit 0,295 d'oxyde ferrique,

ce qui fait, en centièmes,

19,76 pour 100.

On voit donc que les dissolutions d'azotate ferrique fournissent soit par refroidissement, soit par cristallisation lente, soit en présence d'azotates basiques, les mêmes cristaux à 18 molécules d'eau.

Il en est autrement lorsque les dissolutions ont été évaporées au bain-marie et ainsi sursaturées. Une dissolution d'azotate ferrique a été évaporée au bain-marie, puis, refroidie dans de la glace, elle a abandonné une masse cristalline qui, séparée de l'eau mère, a donné, à l'analyse, les nombres suivants :

$1^{gr},252$ de matière ont produit 0,720 de carbonate de chaux.

$1^{gr},136$ de matière ont produit 0,355 d'oxyde ferrique.

Ces nombres conduisent à la formule

$$Fe^{VI}, 6\,Az\,\Theta^2, \Theta^6 + 2\,H^2\,\Theta,$$

qui exige

	Trouvé.	Calculé.
Fe........	22,87	21,53
Az........	16,10	16,18

Le liquide séparé de ces cristaux a abandonné au bout de quelques heures de petits prismes incolores qui, soumis à l'analyse, ont donné les nombres suivants :

1gr,386 de matière ont produit 0,588 de carbonate de chaux.
2gr,100 de matière ont produit 0,875 de carbonate de chaux.
1gr,847 de matière ont produit 0,417 d'oxyde ferrique.
1gr,632 de matière ont produit 0,360 d'oxyde ferrique.

Ces nombres conduisent à la formule

$$Fe^{VI}, 6\,Az\,\Theta^2\,\Theta^6 + 12\,H^2\,\Theta,$$

qui exige

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Fe........	15,80	15,44	16,00
Az........	11,88	11,66	12,00
Eau.......	31,00	31,50	30,85

Ce sel correspond à celui que M. Wildenstein avait analysé et qui provenait aussi d'une dissolution évaporée au bain-marie.

On voit donc que les dissolutions d'azotate ferrique produisent généralement des cristaux contenant 18 molécules d'eau; mais que, dans certaines circonstances, et surtout lorsque les dissolutions sont sursaturées, le sel qui se forme peut ne contenir que 12 ou même seulement 2 molécules d'eau combinée. Je n'ai pas réussi à préparer le sel de M. Ordway, contenant 6 molécules d'eau.

Dialyse de l'azotate ferrique basique.

Les remarquables expériences de M. Graham sur la séparation et la purification des substances qu'il a appelées *colloïdales* au moyen de la force osmotique, ont démontré que la dissolution de l'hydrate ferrique dans le chlorure ferrique pouvait être transformée en une dissolution d'hydrate ferrique presque pur, dans l'eau. Dans un précédent travail, j'avais été conduit à regarder les azotates basiques comme de véritables sels, parce que je n'avais pas pu sursaturer l'acide azotique avec l'hydrate ferrique, ni pu dépasser le composé

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ 2\,Az\Theta^2 \\ H^4 \end{matrix}\right\} \Theta^6.$$

De plus, comme pendant leur ébullition ces composés déposent des sous-sels insolubles, dont la composition est constante pour le même composé, mais varie de l'un à l'autre, ces propriétés caractéristiques m'avaient fait considérer ces deux composés basiques comme des sels bien définis.

Mais les recherches de M. Ordway sur le même sujet ont fait voir qu'en employant des dissolutions assez étendues, et les laissant en contact avec l'hydrate ferrique pendant plusieurs mois, l'acide azotique dissout de plus grandes quantités d'hydrate ferrique. La dialyse de ces composés prouve qu'il en est effectivement ainsi, et qu'il est très-facile d'arriver à un composé ne contenant plus que 1 partie d'acide azotique sur 4 d'hydrate ferrique.

Je me suis servi, comme dialyseur, d'un manchon de verre garni à sa partie inférieure d'une vessie ordinaire, n'ayant pas à ma disposition le parchemin végétal employé par M. Graham.

J'ai introduit dans le dialyseur 300 grammes d'une

dissolution d'azotate ferrique basique, de la composition

$$Fe^{vi} 4 Az \Theta^2, H^2 \Theta^6,$$

contenant $4^{gr},95$ d'oxyde ferrique; la vessie a été plongée dans l'eau pure. Pendant vingt-deux jours les liquides se sont modifiés; une grande partie de l'eau pure s'est introduite par endosmose dans la dissolution de l'azotate ferrique, tandis que le liquide environnant le manchon s'est chargé peu à peu d'un mélange d'acide azotique et d'azotate ferrique neutre. Afin de suivre les progrès de l'opération, le liquide contenu dans le manchon a été analysé à différentes reprises. Les nombres trouvés ainsi montrent que l'azotate est devenu de jour en jour plus basique.

DURÉE de l'opération.	OXYDE ferrique.	ACIDE azotique.	EN CENTIÈMES : Oxyde.	EN CENTIÈMES : Acide.
"	"	"	42,56	57,44
2e jour.	0,705	0,880	44,50	55,5
3e jour.	0,500	0,545	48,1	51,9
6e jour.	0,450	0,410	52,3	47,7
12e jour.	0,350	0,240	59,2	40,8
20e jour.	0,337	0,100	77,0	23,0
25e jour.	0,490	0,135	78,5	21,5

On voit donc qu'il est possible d'obtenir de cette manière des azotates ferriques contenant un grand excès d'oxyde ferrique. La composition du dernier produit du dialyseur se rapproche de la forme

$$5 Fe^{vi} 4 Az \Theta^2, \Theta^7.$$

En soumettant à la dialyse les dissolutions de l'hydrate ferrique dans le chlorure, M. Graham a constaté que même

8.

le chlorure ferrique neutre est décomposé de cette manière. De l'acide chlorhydrique chargé de petites quantités de fer traverse la membrane.

La dialyse de l'azotate ferrique neutre donne des résultats analogues. De l'azotate ferrique neutre cristallisé et dissous dans l'eau a été introduit dans le dialyseur; au bout de trois jours, les liquides intérieurs et extérieurs présentaient les compositions suivantes :

	Oxyde ferrique sur 100 parties d'acide azotique.
Liquide intérieur.......	60,3
Liquide extérieur.......	35,6
Azotate neutre..........	49,38

L'azotate ferrique neutre est donc décomposé par la dialyse en sels basiques qui restent dans le dialyteur, tandis qu'un mélange d'azotate ferrique neutre et d'acide azotique traverse la membrane de l'intérieur vers l'extérieur.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur les acides organiques ; par M. A Kekulé (1).

II. *Acides itaconique et pyrotartrique.* — Les deux acides pyrogénés de l'acide citrique ne se distinguent de ceux de l'acide malique que par $ƟH^2$. D'après leur composition, ces acides seraient donc homologues :

$Ɵ^4H^4Ɵ^4$ acides fumarique et maléique,
$Ɵ^5H^6Ɵ^4$ acides itaconique et citraconique.

Il paraissait donc vraisemblable que les deux derniers acides se comporteraient avec le brome et l'amalgame de sodium comme les acides fumarique et maléique (2), et que ces réactions donneraient naissance à un acide homologue avec l'acide succinique, à un acide homologue avec l'acide bibromsuccinique, et enfin que ce dernier acide, décomposé par l'oxyde d'argent, formerait un acide homologue avec l'acide tartrique. L'expérience a confirmé ces prévisions.

Action du brome sur l'acide itaconique. — A 200

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* Supplement-Band I, n° 3; 9 décembre 1861.
(2) KEKULÉ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 366.

grammes d'acide itaconique on ajoute 200 à 250 grammes d'eau, puis 200 grammes de brome. Aussitôt le mélange commence à s'échauffer et la température s'élève à 60 ou 70°; l'acide itaconique se dissout et au bout de quelques minutes tout le brome a disparu. Par le refroidissement, la plus grande partie de l'acide bromé se sépare sous forme d'une croûte cristalline; on en obtient une nouvelle quantité par l'évaporation de l'eau mère.

La composition de cet acide répond à la formule

$$\mathrm{C^5H^6Br^2O^4},$$

qui représente l'acide bibromopyrotartrique.

Il est très-soluble dans l'eau. Par le refroidissement de la solution saturée à chaud, il se dépose en croûtes; par l'évaporation spontanée, quelquefois en cristaux transparents et réguliers. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on introduit de l'amalgame de sodium dans une solution aqueuse de l'acide bromé, il se forme par substitution inverse un acide normal de la composition $\mathrm{C^5H^8O^4}$. On peut obtenir le même acide avec l'acide itaconique.

Action de l'amalgame de sodium sur l'acide itaconique. — Dans une solution aqueuse d'acide itaconique on introduit de l'amalgame de sodium. La réaction est terminée dès que l'acide est neutralisé. On sature alors la liqueur par l'acide chlorhydrique et on évapore presque à siccité. On épuise le résidu par l'alcool, on évapore la solution alcoolique à siccité, et on reprend par l'éther. La solution éthérée fournit par l'évaporation de l'acide pyrotartrique. Cet acide se présente ordinairement en petits prismes étoilés, quelquefois on l'obtient en cristaux volumineux et réguliers. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Cet acide prend naissance en vertu de la réaction sui-

vante :

$$\underbrace{C^5H^6O^4}_{\text{Acide itaconique.}} + H^2 = \underbrace{C^5H^8O^4}_{\text{Acide pyrotartrique.}}.$$

D'après ce nouveau mode de formation, on doit considérer comme le vrai homologue de l'acide succinique $C^4H^6O^4$, l'acide pyrotartrique (1) et non pas son isomère l'acide lipique, dont l'existence a été d'ailleurs mise en doute récemment par M. Arppe.

L'identité de l'acide pyrotartrique ainsi obtenu avec celui que fournit la distillation de l'acide tartrique, a d'ailleurs été mise hors de doute par l'examen des sels d'ammoniaque, de plomb et d'argent.

Dédoublements de l'acide bibromopyrotartrique.— Sous l'influence de l'oxyde d'argent, l'acide bibromopyrotartrique perd tout son brome et il se forme un acide $C^5H^8O^6$ qui n'a pas encore été étudié :

$$C^5H^6Br^2O^4 + 2H^2O = C^5H^8O^6 + 2HBr.$$

Un autre dédoublement a lieu sous l'influence des alcalis. Lorsqu'on neutralise par la soude une solution de l'acide bromé et qu'on porte à l'ébullition, la liqueur prend bientôt une réaction acide. Si l'on ajoute, pendant l'ébullition, une quantité telle de carbonate de soude, que pour 1 molécule d'acide bibromopyrotartrique on ait 3 équivalents de soude, on obtient par le refroidissement de la solution convenablement concentrée une quantité notable de lamelles cristallines. Ces cristaux sont le sel de soude d'un nouvel acide, l'*acide aconique*.

L'aconate de soude est très-soluble dans l'eau. Par le re-

---

(1) Cette conclusion se déduit aussi des expériences de M. M. Simpson, qui a obtenu l'acide pyrotartrique par l'action de la potasse sur le dicyanure de propylène comme il avait obtenu antérieurement l'acide succinique par l'action de la potasse sur le dicyanure d'éthylène. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 487; avril 1862.)

froidissement de la solution saturée à chaud on l'obtient en tables rhomboïdales minces. Par l'évaporation spontanée il se dépose en magnifiques cristaux. Ce sel renferme $C^5H^3NaO^4 + 3H^2O$. Il s'effleurit lentement dans l'air sec.

L'acide aconique lui-même peut être obtenu facilement en décomposant le sel de soude par l'acide chlorhydrique. Il est cristallisable et très-soluble dans l'eau. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^5H^6Br^2O^4 = C^5H^4O^4 + 2HBr.$$

Il renferme 2 atomes d'hydrogène de moins que l'acide itaconique. On constate cette différence de 2 atomes d'hydrogène entre les acides suivants :

Acide pyrotartrique....	$C^5H^8O^4$
Acide itaconique.......	$C^5H^6O^4$
Acide aconique........	$C^5H^4O^4$

—

Acide succinique.......	$C^4H^6O^4$
Acide fumarique.......	$C^4H^4O^4$

On obtient facilement l'anhydride monobromocitraconique en chauffant l'anhydride citraconique (citraconide) avec du brome à 140°. Le dérivé bromé est solide. Il bout à 225°. Il se dépose en grandes lames cristallines du sein de l'alcool ou du sulfure de carbone. Il renferme $C^5H^3BrO^3$.

III. *Acide bibromosuccinique* (1). — On l'obtient par l'action du brome sur l'acide succinique. L'opération se fait dans des tubes scellés qu'on chauffe au bain d'huile à 180°. Chaque tube ne doit pas renfermer plus de 12 grammes d'acide succinique, 11 centimètres cubes de brome et 12 centimètres cubes d'eau. Le produit de la réaction est solide et ordinairement coloré, si l'on emploie

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 121.

l'acide succinique ordinaire du commerce (qui donne d'ailleursun meilleur rendement que l'acide pur). Par dissolution dans l'eau chaude et l'addition de charbon animal, on obtient, par le refroidissement de la solution saturée, des cristaux parfaitement incolores d'acide bibromosuccinique. Chauffé avec de l'eau et un excès de brome, cet acide se dédouble en bromoforme, acide carbonique et acide bromhydrique :

$$C^4H^4Br^2O^4 + 2H^2O + Br^4 = CH^3Br^3 + 2CO^2 + 7HBr.$$

L'auteur décrit dans son Mémoire les bibromosuccinates de soude

$$C^4H^2Br^2Na^2O^4 + 4H^2O,$$

de chaux

$$C^4H^2Br^2Ca^2O^4 + 2H^2O,$$

d'argent et de plomb. Il n'a pas réussi à obtenir des bibromosuccinates acides.

L'éther bibromosuccinique $C^4H^2Br^2(C^2H^5)^2O^4$ a été obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique d'acide bibromosuccinique. Il est solide et cristallise en grandes aiguilles de sa solution alcoolique, en gros prismes de la solution éthérée.

Dédoublements de l'acide bibromosuccinique. — Tous les bibromosuccinates se décomposent par l'ébullition de leur solution aqueuse, avec formation de chlorures et d'autres produits dont les équations suivantes indiquent l'origine :

I. $C^4H^4Br^2O^4 + H^2O = HBr + C^4H^5BrO^5$ acide monobromomalique.

II. $C^4H^4Br^2O^4 = HBr + C^4H^3BrO^4$ acide monomomaléique.

III. $C^4H^4Br^2O^4 + 2H^2O = 2HBr + C^4H^6O^6$ acide tartrique.

IV. $C^4H^4Br^2O^4 = 2HBr + C^4H^2O^4$ (inconnu).

Cette dernière réaction, qui correspond à celle qui donne naissance à l'acide aconique, n'a pas encore été observée.

La première réaction s'accomplit lorsqu'on soumet à l'ébullition le sel de soude de l'acide bibromosuccinique; la seconde se réalise lorsqu'on fait bouillir son sel de baryte; enfin la troisième a été observée par MM. Perkin et Duppa, qui ont transformé l'acide bibromosuccinique en acide tartrique par l'action de l'oxyde d'argent.

Décomposition du bibromosuccinate de soude. — Lorsqu'on neutralise à froid l'acide bibromosuccinique avec du carbonate de soude et qu'on soumet ensuite la liqueur à l'ébullition, elle devient rapidement acide et il se précipite du chlorure de sodium. On concentre la solution jusqu'à ce qu'elle se prenne par le refroidissement en une bouillie de cristaux, on exprime ceux-ci, on les lave à l'alcool et on les purifie par de nouvelles cristallisations. Ils constituent du *monobromomalate de soude*, $\text{C}^4\text{H}^4\text{BrNa}\text{O}^5$. Ce sel se présente tantôt en aiguilles fines, tantôt en mamelons formés par de petites écailles, tantôt en grandes aiguilles transparentes et étoilées. Il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute de l'eau de chaux à la solution bouillante de ce sel jusqu'à réaction alcaline, il se dépose un sel calcaire insoluble qui n'est autre chose que du tartrate de chaux.

Lorsqu'on introduit de l'amalgame de sodium dans la solution aqueuse du monobromomaléate de soude, il se forme de l'acide succinique.

Décomposition du bibromosuccinate de baryte.— Lorsqu'on fait bouillir une solution de bibromosuccinate de baryte, la liqueur devient acide et il se sépare pendant l'ébullition une petite quantité d'un sel pulvérulent. Convenablement concentrée, la solution fournit un sel de baryte cristallisant en mamelons blancs.

Le dépôt pulvérulent est du tartrate de baryte. Le sel

cristallisé en mamelons blancs est du *monobromomaléate acide de baryte* $C^4H^2BrBaO^4$. Ce sel n'a pas donné à l'analyse des résultats parfaitement satisfaisants, parce qu'il retient une certaine quantité d'eau à 100°, tandis qu'il perd une petite quantité d'acide, et que, d'un autre côté, il est mélangé d'une petite quantité de tartrate de baryte.

Le monobromomaléate acide de baryte se distingue du monobromomalate de soude par ce caractère, qu'étant soumis à l'ébullition avec un excès de baryte ou de chaux, il ne donne pas un tartrate, mais un sel neutre de l'acide bromomaléique.

Cet acide peut être isolé de son sel de baryte par l'acide sulfurique. On évapore la liqueur filtrée et on épuise le résidu par l'éther.

L'acide bromomaléique cristallise facilement en grandes houppes formées par des cristaux prismatiques. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond de 125° à 126°, perd de l'eau à 150°, et donne ensuite un liquide qui passe à 212°. Il se dédouble dans ces conditions en eau et en anhydride, qui bientôt se combinent de nouveau pour régénérer l'acide bromomaléique. On voit que cet acide se comporte exactement comme l'acide maléique lui-même, dont il est un dérivé bromé.

Il renferme $C^4H^3BrO^4$. Soumis à l'ébullition avec de la chaux, il ne donne pas d'acide tartrique. Chauffé à 100° avec du brome, il forme beaucoup d'acide bromhydrique, une petite quantité de bromoforme et un acide bromé très-déliquescent qui est peut-être de l'acide bromotartrique.

Indépendamment du bromomaléate de baryte acide, on on a préparé le sel de baryte neutre $C^4HBrBa^2O^4$, le sel neutre de chaux $C^4HBrCa^2O^4 + 2H^2O$. Ces deux sels sont solubles dans l'eau. Le sel de plomb se précipite sous forme d'un dépôt blanc et lourd lorsqu'on ajoute de l'acide bromomaléique à une solution d'acétate d'argent.

Ce sel est un peu soluble dans l'eau bouillante et se dé-

pose par le refroidissement en flocons amorphes qui deviennent bientôt cristallins. Il renferme $C^4HBrPb^2O^4 + H^2O$.

Le bromomaléate d'argent constitue un précipité blanc caséeux soluble dans l'eau bouillante et très-stable.

Décomposition du bibromosuccinate de chaux. — Lorsqu'on fait bouillir la solution neutre du bibromosuccinate de chaux la liqueur devient rapidement neutre. Si l'on ajoute à la solution bouillante du carbonate de chaux ou mieux de l'eau de chaux jusqu'à ce qu'elle cesse de devenir acide après une ébullition prolongée, il se sépare une poudre cristalline blanche, qui est du tartrate de chaux. L'eau mère renferme encore un sel de chaux très-soluble qui se dépose en aiguilles du sein de la solution concentrée. Ce dernier sel possède la composition du monobromomalate acide de chaux.

La décomposition du bibromosuccinate de chaux fournit un moyen facile de se procurer de grandes quantités de tartrate de chaux artificiel, ou plutôt de paratartrate de chaux. Car l'acide qu'il renferme se rapproche de l'acide paratartrique. Il a été regardé d'abord comme identique avec cet acide. Il est inactif et cristallise en prismes renfermant de l'eau de cristallisation et efflorescents. Leur solution donne avec les sels de chaux, et même avec la solution du sulfate, un précipité soluble dans une grande quantité d'eau bouillante qui laisse déposer des cristaux par le refroidissement.

Ce précipité se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et la solution est précipitée par l'ammoniaque. Ces propriétés rappellent celles de l'acide paratartrique. Il paraît néanmoins que le nouvel acide n'est pas identique avec l'acide paratartrique.

En effet, les sels de chaux cristallisés diffèrent par leur forme et par la quantité d'eau qu'ils renferment.

Le sel de chaux obtenu avec l'acide bibromosuccinique

forme de petits cristaux cubiques renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation, tandis que le paratartrate de chaux cristallise en petits prismes renfermant 4 molécules d'eau de cristallisation.

On s'est efforcé en vain de scinder l'acide paratartrique artificiel en deux acides doués de propriétés optiques contraires. Les expériences ont été faites, à la vérité, sur une petite échelle avec le sel de sodico-ammonique et le sel de cinchonicine.

Sur le sucre contenu dans l'urine normale; par M. Bence Jones.

Dans l'extrait que nous avons donné, dans ces *Annales* (t. LXII, p. 244), d'un Mémoire de M. Bence Jones sur le sucre contenu dans l'urine normale, il s'est glissé une erreur qu'il importe de rectifier. Il est dit à la page 246 que les expériences de l'auteur signalent dans l'urine normale une quantité de sucre qu'on peut évaluer à 2 ou 3 *grammes* par litre : il faut lire 2 à 3 *grains*. Le Mémoire original porte 2 à 3 gr. et contient dans le même paragraphe le mot *grammes* écrit en toutes lettres. C'est là ce qui a donné lieu à l'erreur que nous rectifions aujourd'hui.

Sur une nouvelle métamorphose des nitriles; par M. O. Mendius (1).

Les nitriles ou cyanures des radicaux alcooliques peuvent absorber directement de l'hydrogène pour se transformer en alcaloïdes. La réaction s'accomplit selon l'équation suivante :

$$C^n H^{2n-1} Az + H^4 = (C^n H^{2n+1}) H^2 Az.$$

Transformation du cyanure d'éthyle en propylamine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 129 (nouvelle série, t. XLV); février 1862.

— On dissout 25 grammes de cyanure d'éthyle dans 900 grammes d'eau, on ajoute 100 grammes d'acide sulfurique et l'on verse la solution sur du zinc métallique. La solution zincique est réduite par la distillation à la moitié de son volume, et ce produit, mêlé à 150 grammes d'eau et à 60 grammes d'acide sulfurique, est traité de nouveau par le zinc.

On peut aussi faire un mélange de 36 grammes de cyanure d'éthyle, 500 grammes d'alcool, 200 grammes d'eau et 500 grammes d'acide chlorhydrique à 20 pour 100. On distille et on fait digérer de nouveau le liquide alcoolique distillé sur du zinc avec 400 grammes d'acide chlorhydrique.

On obtient de l'une ou de l'autre manière une solution qui renferme, indépendamment d'un grand excès de sulfate ou de chlorure de zinc, le sulfate ou le chlorhydrate de la base ammoniacale. On évapore la solution et on sépare la plus grande partie du sel de zinc par cristallisation, on exprime les cristaux et on les lave avec de l'alcool. En réunissant les eaux de lavage avec les eaux mères des cristaux, on voit se former un précipité de sulfate de zinc. Les eaux mères sont mélangées avec de l'acétate de plomb, et débarrassées de tout le zinc par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est distillée avec un excès de soude caustique et la propylamine qui passe est reçue dans de l'acide chlorhydrique. La propylamine isolée de son chlorhydrate se présente à l'état de pureté sous forme d'un liquide limpide fortement réfringent, doué d'une odeur ammoniacale particulière et tout à fait différente de celle de la triméthylamine. Elle bout à 49°,7. Elle brûle avec une flamme éclairante. Elle se dissout abondamment dans l'eau en dégageant de la chaleur. La solution précipite les sels ferriques, les sels de cuivre, de plomb, d'alumine, de cobalt, de nickel, les sels mercuriques, sans que le précipité se dissolve dans un excès du réactif. Elle précipite aussi les sels d'argent et dissout

le précipité. En faisant réagir l'iodure d'éthyle sur la propylamine, on obtient des bases éthylées. Le produit final de la réaction est une masse cristalline, qui surnage lorsqu'on traite ce produit par la potasse caustique. C'est l'iodure de propyltriéthylammonium, $C^3H^7(C^2H^5)^3AzI$.

Cet iodure se dépose en longues aiguilles du sein de sa solution alcoolique concentrée. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il n'est pas déliquescent.

Indépendamment de cet iodure, l'auteur a préparé et analysé un chlorure double $C^3H^7(C^2H^5)^3AzCl, PtCl^2$.

La transformation de l'acide prussique en méthylamine s'accomplit lorsqu'on fait réagir sur du zinc, soit une solution aqueuse d'acide cyanhydrique additionnée d'acide sulfurique, soit une solution alcoolique d'acide cyanhydrique additionnée d'acide chlorhydrique. On opère comme on vient de l'indiquer. On obtient une quantité de méthylamine qui s'élève au quart seulement du poids de l'acide prussique employé.

Lorsqu'on traite par le zinc et l'acide sulfurique le cyanure de méthyle obtenu par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'acétamide, on obtient de *l'éthylamine*.

Dans les mêmes circonstances, le cyanure de butyle obtenu par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur la valéramide s'est transformé en *amylamine*. Enfin le benzonitrile s'est converti en une base de la formule

$$C^7H^9Az.$$

Le benzonitrile employé pour cette expérience a été préparé par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur la benzamide.

Après avoir fait réagir sur le benzonitrile le zinc et l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool, on sépare l'alcool et l'excès de benzonitrile par la distillation, et, après avoir sursaturé la liqueur par la potasse, on l'agite avec de l'éther.

Lorsqu'on ajoute à ce dernier de l'acide chlorhydrique

en excès, on voit s'en séparer une masse cristalline volumineuse, qui disparaît après l'agitation en se déposant sous forme de solution aqueuse. On évapore cette solution au bain-marie ; on épuise le résidu par l'alcool absolu et on évapore la liqueur alcoolique. Le chlorhydrate de la nouvelle base reste sous la forme d'une masse cristalline soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther. Ce chlorhydrate n'est pas déliquescent. Il est très-fusible et on peut même le sublimer. Il renferme C^7H^9Az, HCl. La base elle-même est mise en liberté lorsqu'on distille la solution du chlorhydrate avec de la potasse caustique. Elle se dissout dans l'eau qui passe en même temps ; mais lorsqu'on chauffe cette solution, elle se trouble et il s'en sépare une huile qui est la base anhydre. Le meilleur procédé pour obtenir celle-ci consiste à ajouter la potasse caustique solide à la solution concentrée du chlorhydrate et à distiller sur la potasse solide l'huile qui s'est séparée.

La base ainsi obtenue est une huile fluide et incolore, plus légère que l'eau. Exposée au contact de l'air, elle en attire l'acide carbonique avec avidité et se transforme bientôt en un carbonate qui forme de petites aiguilles soyeuses. Elle possède une odeur particulière, aromatique, point désagréable. Elle fait naître un brouillard blanc autour d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique. Son point d'ébullition est situé entre 182°,5 et 187°,5. Elle est soluble dans l'eau froide et en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse possède une réaction alcaline, et précipite les sels de zinc, d'alumine et de peroxyde de fer.

MÉMOIRE SUR LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE (1) APPLIQUÉE A L'ANALYSE;

Par M. Thomas GRAHAM.

Traduit de l'anglais par M. Alb. Thomas.

Les caractères de volatilité que tant de substances possèdent à différents degrés sont d'un secours inestimable pour l'analyse, ainsi qu'on le voit par les divers procédés sans cesse employés d'évaporation et de distillation. Le pouvoir de diffusion propre à tous les liquides présente tant d'analogie avec ces caractères, que nous sommes fondés à espérer d'en tirer une série de ressources analogues pour l'analyse; d'ailleurs les diverses substances semblent pouvoir être classées, quant à la vitesse de leur diffusion, suivant une échelle au moins aussi étendue que celle des tensions de vapeurs. Ainsi l'on peut dire que l'hydrate de potasse possède une rapidité de diffusion double de celle du sulfate de potasse, et que ce dernier s'épand dans les liquides deux fois plus vite que le sucre, l'alcool et le sulfate de magnésie.

Toutes ces subsances du reste appartiennent, au point de vue de la diffusion, à la classe des plus *volatiles*; celles qui dans le même ordre d'idées peuvent être considérées comme *fixes*, et dont la diffusion est excessivement lente, se distinguent chimiquement par l'absence de la propriété de cristalliser. Parmi ces dernières se trouvent la silice

(1) Nous francisons le mot *diffusion* et ses dérivés, qui se représentent trop fréquemment dans ce Mémoire pour les rendre par une périphrase. L'auteur entend par diffusion la propriété qu'ont deux fluides différents mis en contact et sans agitation de se mélanger spontanément de manière à former, dans un temps plus ou moins long, un tout plus ou moins homogène. Nous pensons donc que, même dans l'acception française ordinaire, le terme *diffusion moléculaire* rend assez bien la pensée de l'auteur. (*Note du traducteur.*)

hydratée, l'alumine hydratée et d'autres oxydes du même groupe en tant qu'ils existent à l'état soluble, ainsi que l'amidon, la dextrine, les gommes, le caramel, le tannin, l'albumine, la gélatine, les matières extractives végétales et animales.

La lenteur de diffusion n'est pas la seule propriété qui soit commune à ces dernières substances; elles se distinguent encore par l'apparence gélatineuse de leurs hydrates. Bien que la plupart soient extrêmement solubles dans l'eau, elles ne sont que très-faiblement maintenues à l'état de dissolution. Elles semblent particulièrement indifférentes à l'action des acides et des bases, ainsi qu'à toutes les réactions chimiques ordinaires.

D'un autre côté leur structure spéciale, jointe à cette sorte d'inertie chimique, paraît être une condition nécessaire pour des substances appelées à intervenir dans l'organisation vitale.

Les éléments plastiques des corps vivants appartiennent à cette classe, et comme la gélatine paraît en être le type, nous proposons de désigner tout le groupe sous le nom de *colloïdes*, et de nommer leur structure *état colloïdal de la matière*. Par opposition à l'état colloïdal se trouve l'état cristallin, et nous classerons sous le nom de *cristalloïdes* les substances susceptibles de prendre la structure cristalline. Il n'est pas douteux que cette distinction n'existe dans la constitution moléculaire des corps.

Bien que chimiquement inertes au point de vue ordinaire, les colloïdes possèdent cependant une sorte de force active qui leur est propre et qui tient à leurs caractères physiques. Tandis que la rigidité du corps cristallin arrête toutes impressions extérieures, la mollesse du colloïde gélatineux participe de la fluidité et le rend propre à servir, aussi bien que l'eau elle-même, de milieu pour les phénomènes de la diffusion; cette même pénétrabilité semble prendre la forme d'une cémentation pour les colloïdes qui

peuvent subsister à des températures élevées; de là enfin provient pour ces substances une grande sensibilité aux actions extérieures.

Une autre qualité éminemment caractéristique des colloïdes consiste dans leur instabilité. Leur existence n'est qu'une métamorphose continuelle. Un colloïde peut être comparé à cet égard à de l'eau dans le temps où elle se maintient encore liquide bien que portée à la température d'ébullition, ou encore à une dissolution saline sursaturée.

Les colloïdes fluides sont toujours susceptibles d'éprouver une modification pectique (1), et souvent les plus légères influences la leur font subir; la dissolution de silice hydratée, par exemple, s'obtient facilement à l'état de pureté, mais elle ne peut être longtemps conservée telle; elle restera fluide pendant des jours et des semaines dans un flacon scellé, mais elle finira toujours par se gélatiniser et devenir insoluble. Il ne paraît pas que les transformations de ce colloïde s'arrêtent à ce point; les échantillons de silice des terrains de sédiment, tels que le silex, démontrent par leur structure que ces substances ont passé, durant les périodes géologiques, de l'état vitré ou colloïdal à l'état cristallin. (H. Rose.)

En fait, l'état colloïdal est plutôt une période dynamique de la matière, l'état cristallin en étant l'état statique. Les colloïdes possèdent une force vive que l'on peut considérer comme la source probable des actions qui se manifestent dans les phénomènes vitaux. On peut encore rapporter à la gradualité des modifications de ces corps (le temps étant toujours un élément indispensable à la succession de ces

(1) Πηκτος, *coagulé*, comme la fibrine, la caséine, l'albumine; mais certains colloïdes liquides peuvent se mettre en gelée et rester cependant liquéfiables par la chaleur et solubles dans l'eau. Telle est la gélatine qui n'est pas pectifiée dans l'état de gelée animale, mais qui peut exister à cet état, comme cela a lieu en effet dans les tissus gélatinifères.

(*Note de l'auteur.*)

phénomènes) la lenteur caractéristique des réactions de la chimie organique.

Une manière simple et facile d'effectuer une séparation par le moyen de la diffusion consiste à introduire les matières mélangées sous une colonne d'eau contenue dans un vase cylindrique en verre de 5 à 6 pouces (1) de profondeur. La solution complexe peut être portée au fond du vase au moyen d'une pipette fine sans crainte de déterminer aucun mélange sensible. La diffusion spontanée qui prend immédiatement naissance est abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours; on l'arrête alors en siphonnant l'eau par couches successives en commençant par la partie supérieure. Une sorte de cohobation est résultée de l'inégalité de capacité diffusive des matières dissoutes, celles qui se diffusent le plus vite s'isolant de plus en plus au fur et à mesure de leur ascension. En donnant toujours à l'expérience une durée suffisante pour que les matières les plus diffusibles puissent arriver au sommet de la colonne liquide, la couche supérieure contiendra une certaine quantité de cette matière, d'autant mieux séparée de celles moins diffusibles qui lui avaient été préalablement associées, que la colonne liquide sera plus haute.

Cet effet se produit d'une manière sensible lors même que la différence de diffusibilité est relativement faible, comme, par exemple, pour le chlorure de potassium et le chlorure de sodium dont les diffusibilités sont dans le rapde 1 à 0,841. En supposant qu'il existe un troisième métal de la même famille doué d'une diffusibilité supérieure à celle du potassium, mais avec le même rapport qu'il y a entre celui-ci et le sodium, on peut assurer que ce métal se séparerait des deux autres en le soumettant à l'expérience que nous venons de décrire.

Les substances colloïdes jouissent d'une certaine pro-

---

(1) 12 à 15 centimètres.

priété qui vient heureusement en aide aux séparations par diffusion. La gelée d'amidon, celle des mucus animaux, de la pectine, de la gelose végétale de Payen et autres colloïdes hydratés solides, tous rigoureusement parlant insolubles dans l'eau froide, sont cependant, lorsqu'ils présentent une certaine masse, aussi perméables que l'eau aux substances douées d'une grande diffusibilité; mais ces mêmes gelées résistent notablement au passage des substances peu diffusibles et s'opposent complétement à la pénétration des matières colloïdes analogues à elles-mêmes et dissoutes dans les liquides. Elles ressemblent à cet égard aux membranes animales. Une couche mince de ces gelées suffit pour produire cet effet, que l'expérience dont nous allons donner la description achèvera d'éclaircir : une feuille de papier à lettres de fabrication française, très-mince et bien collé, ne présentant aucune porosité, fut préalablement humectée, puis posée sur la surface d'un petit bassin de diamètre moindre que la largeur de la feuille et rempli d'eau.

Le papier avait été déprimé en son centre de manière à former une sorte de godet capable de recevoir un liquide. On versa dans ce godet une solution mélangée de sucre de canne et de gomme arabique contenant 5 pour 100 de chacune de ces deux substances. L'eau pure inférieure et la solution n'étaient donc séparées que par l'épaisseur de ce papier collé et humecté. Après vingt-quatre heures, le liquide supérieur présentait une augmentation sensible de volume due à l'effet de l'endosmose. L'analyse du liquide inférieur y décela la présence des trois quarts du sucre dans un état de pureté suffisante pour qu'il cristallisât lorsqu'on évapora le liquide au bain-marie. En outre, ce même liquide du bassin fut à peine troublé par le sous-acétate de plomb, ce qui démontrait l'absence de gomme. Le papier employé était collé à l'amidon; la faible couche d'amidon gélatineux interposée dans son tissu n'avait présenté aucun obstacle au

passage du cristalloïde sucre, mais avait arrêté le colloïde gomme.

Je veux, une fois pour toutes, exposer ici la théorie de cette expérience suivant ce que j'en pense. Le papier collé n'a aucun pouvoir filtrant; il est mécaniquement impénétrable et retient la dissolution du moins en tant que masse ; en effet, quelques molécules peuvent bien pénétrer ce septum, mais la masse fluide ne le traverse pas. Les molécules sont d'ailleurs mises en mouvement par la force de diffusion. Cependant l'eau contenue dans la gelée d'amidon ne peut servir immédiatement de milieu diffusif ni pour le sucre ni pour la gomme, car cette eau y existe à l'état d'une véritable combinaison chimique, quelque faible d'ailleurs qu'en puisse être l'affinité, et constitue un hydrate qui par lui-même est solide et insoluble. Or le sucre, ainsi que les autres cristalloïdes, peut absorber, molécule par molécule, l'eau combinée aux colloïdes hydratés tels que l'amidon ; il acquiert ainsi un milieu diffusif et traverse le septum, tandis que la gomme, n'ayant en sa qualité de colloïde qu'une affinité excessivement faible pour l'eau, est incapable de décomposer l'hydrate d'amidon, et ainsi ne peut ouvrir la porte à son propre passage par diffusion.

Ce genre de séparation peut être comparé à ce qui s'observe dans une bulle de savon gonflée d'un mélange gazeux d'acide carbonique et d'hydrogène; aucun de ces deux gaz ne peut traverser la cloison liquide, mais l'acide carbonique, étant soluble dans l'eau, est condensé et dissous par les parois humides de la bulle; il peut ainsi passer au dehors et se répandre dans l'atmosphère, tandis que l'hydrogène, insoluble dans l'eau ou peu s'en faut, est retenu dans la bulle.

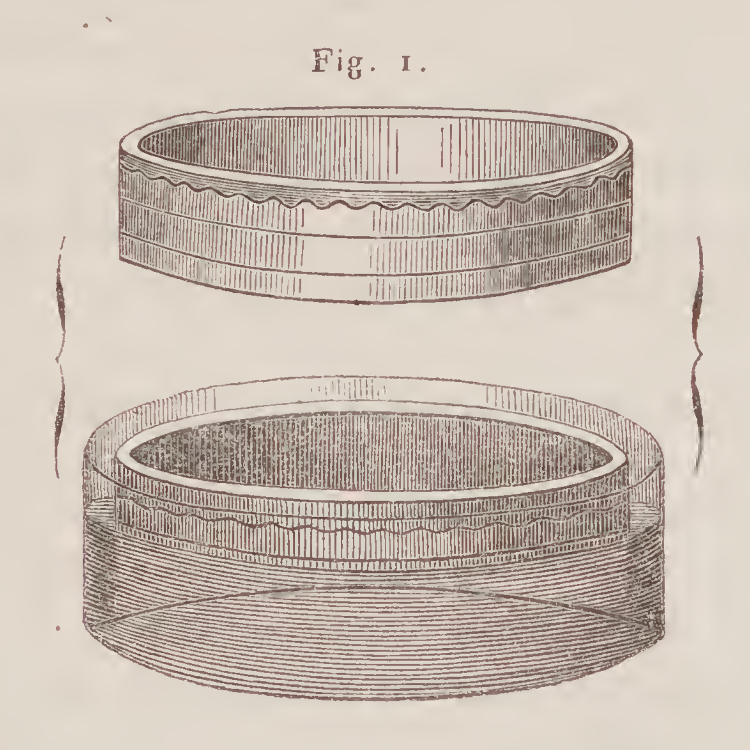
Il me semble que le mot *dialyse* conviendrait pour désigner la méthode de séparation par diffusion au travers d'un septum de matière gélatineuse. La plus convenable de

toutes les substances à employer comme diaphragme *dialytique* paraît être le produit commercial connu sous le nom de *parchemin végétal* ou *papier parchemin,* préparé d'abord par M. Gaine, et que MM. de la Rue fabriquent aujourd'hui avec plein succès.

C'est un papier sans colle, altéré par une courte immersion dans l'acide sulfurique ou dans le chlorure de zinc comme l'a proposé M. Taylor. Ainsi modifié, ce papier acquiert une ténacité considérable, comme on le sait bien, et lorsqu'il est humecté il s'allonge et devient translucide, conséquence naturelle de l'hydratation. Une bande de 25 pouces de longueur s'est ainsi allongée de 1 pouce dans l'eau pure, et de 1p,2 dans l'eau contenant 1 pour 100 de carbonate de potasse.

A l'état humide le papier parchemin peut facilement être appliqué sur un cercle de bois mince ou mieux sur un cercle fait d'une lame de gutta-percha, de 5 centimètres de profondeur sur 20 à 25 centimètres de diamètre, de manière à former une sorte de tamis. Le disque du papier par-

Fig. 1.



chemin doit avoir un diamètre de $7\frac{1}{2}$ à 10 centimètres plus grand que celui du cercle, afin qu'il puisse être bien relevé

tout autour. On peut le fixer avec une ficelle ou avec une bande élastique.

Le papier parchemin ne doit pas être poreux; il faut s'assurer de sa bonne qualité en passant une éponge mouillée d'eau pure sur une des faces et en vérifiant si aucune tache d'humidité ne vient apparaître sur la face opposée. Du reste on peut remédier à ce défaut en y appliquant de l'albumine liquide qu'on fait ensuite coaguler sur place par la chaleur. M. de la Rue recommande cet emploi de l'albumine comme enduit sur le papier parchemin dont on peut ensuite former des sacs et des capsules d'une grande utilité pour les expériences de dialyse.

Les mélanges liquides que l'on veut expérimenter sont versés dans cette sorte de tamis sur le papier parchemin de manière à le recouvrir d'une couche d'une faible épaisseur, seulement environ 12 millimètres. L'appareil que nous appellerons *dialyseur* est alors mis à flotter dans un bassin contenant une assez grande quantité d'eau pour favoriser la sortie complète des constituants diffusibles du mélange. Un demi-litre d'urine soumis pendant vingt-quatre heures à la dialyse a abandonné tous ses éléments cristalloïdes à l'eau extérieure, et celle-ci évaporée au bain-marie laissa une masse saline blanche dont l'urée peut être extraite par l'alcool dans un tel état de pureté, qu'on l'obtient en touffes cristallines par l'évaporation de l'alcool.

I. — *Diffusion par contact direct (jar-diffusion).*

Le procédé que j'ai décrit en premier lieu est extrêmement simple et donne des résultats d'une précision plus grande qu'on n'aurait pu d'abord s'y attendre. Le sel est soumis à l'ascension spontanée dans une colonne cylindrique d'eau, et après un certain laps de temps on détermine la proportion qui s'en est élevée à différentes hauteurs.

Dans les expériences suivantes l'eau était contenue dans

un vase de verre parfaitement cylindrique, d'environ $0^m,152$ de hauteur sur $0^m,087$ de diamètre; 7 décilitres d'eau furent d'abord versés dans le vase, puis 1 décilitre du liquide à éprouver fut soigneusement introduit au fond du vase au moyen d'une pipette fine. La colonne liquide entière occupait alors une hauteur totale de $0^m,127$; il fallut de cinq à six minutes pour décharger la pipette, et l'opération n'apporta qu'une perturbation insignifiante dans les couches inférieures de l'eau ainsi qu'on put l'observer distinctement grâce à la coloration donnée au liquide de la pipette. Le vase ne fut plus dérangé pour que la diffusion pût s'opérer; les expériences ont toujours été conduites dans une chambre dont la température était maintenue constante ou à peu près constante.

Après un certain temps, on arrêta la diffusion en enlevant le liquide à partir du sommet au moyen d'un petit siphon, doucement et avec précaution comme au début, par portions de 50 centimètres cubes, soit $\frac{1}{16}$ du volume total.

L'extrémité ouverte de la courte branche du siphon était maintenue à la surface du liquide, qui s'écoulait dans un vase gradué.

En évaporant séparément chaque portion ainsi recueillie, on peut déterminer les quantités de sel qui s'étaient élevées jusqu'à chacune des hauteurs correspondantes de la colonne liquide. Ainsi, par exemple, une solution à $\frac{1}{10}$ de chlorure de sodium fut soumise à la diffusion pendant quatorze jours au fond de deux vases A et B. La quantité totale de sel introduit dans chaque vase était de 10 grammes, qui à la fin de l'opération se trouvèrent répartis de la manière suivante dans les couches liquides successives, énumérées de haut en bas.

Dans la première couche, c'est-à-dire la plus élevée, il y avait respectivement en A et B 0,103 et 0,105 grammes; dans la seconde 0,133 et 0,125; dans la troisième 0,165 et 0,158; dans la quatrième 0,204 et 0,193; dans la cinquième

0,273 et 0,260; dans la sixième 0,348 et 0,332; dans la septième 0,440 et 0,418; dans la huitième 0,545 et 0,525; dans la neuvième 0,657 et 0,652; dans la dixième 0,786 et 0,747; dans la onzième 0,887 et 0,875; dans la douzième 0,994 et 0,984; dans la treizième 1,080 et 1,100; dans la quatorzième 1,176 et 1,198; dans la quinzième et la seizième réunies 2,209 et 2,324.

De si faibles écarts dans la richesse des couches correspondantes dans les deux essais démontrent que ce procédé est susceptible d'une très-grande précision pour ce genre d'étude.

Des expériences semblables, faites dans les mêmes conditions de durée et de température sur le sucre, la gomme arabique et le tannin de noix de galle, ont donné une répartition différente pour chaque substance; les résultats peuvent en être conservés comme renseignements sur les différences de diffusibilité déterminées par cette méthode d'observation.

On a fait pour chaque substance deux essàis simultanés comme pour le chlorure de sodium, mais les moyennes seules ont été consignées au tableau suivant :

Tableau I. — *Diffusion de solutions au dixième (10 grammes de substance dans 100 centimètres cubes de liquide) dans l'eau pure après 14 jours, à la température de 10° centigrades.*

ORDRE des couches de haut en bas.	CHLORURE de sodium.	SUCRE.	GOMME.	TANNIN.
1..........	0,104	0,005	0,003	0,003
2..........	0,129	0,008	0,003	0,003
3..........	0,162	0,012	0,003	0,004
4..........	0,193	0,016	0,004	0,003
5..........	0,267	0,030	0,003	0,005
6..........	0,340	0,059	0,004	0,007
7..........	0,429	0,102	0,006	0,017
8..........	0,535	0,180	0,031	0,031
9..........	0,654	0,305	0,097	0,069
10..........	0,766	0,495	0,215	0,145
11..........	0,881	0,740	0,407	0,288
12..........	0,991	1,075	0 734	0,556
13..........	1,090	1,435	1,157	1,050
14..........	1,187	1,758	1,731	1,719
15 et 16. ...	2,266	3,783	5,601	6,097
	9.999	10,003	9,999	9,997

La colonne d'eau supérieure avait 111 millimètres de hauteur; on remarquera que le chlorure de sodium s'est diffusé en proportion sensible jusqu'au sommet et qu'il aurait pu s'élever davantage, la couche supérieure ayant été trouvée en contenir 0,104 grammes, soit 1 pour 100 de la quantité totale. La limite supérieure de diffusion du sucre semble avoir atteint juste le sommet de la colonne d'eau dans les quatorze jours qu'a duré l'expérience, puisqu'on n'a trouvé que 5 milligrammes de cette substance dans la première couche et que les suivantes n'en contenaient que 8, 12, 16 et 30 milligrammes. Quant à la gomme, il ne paraît pas que la diffusion ait pu la porter plus loin que la

septième couche (56 millimètres) qui en contenait 6 milligrammes, tandis qu'on en trouva 31 milligrammes dans la huitième.

La petite proportion décelée dans les six premières couches et qui ne dépasse pas 20 milligrammes en tout, provient sans doute d'une dispersion accidentelle probablement due à des mouvements occasionnés dans le liquide par de légères variations de température. Enfin la diffusion du tannin est encore moindre que celle de la gomme; les premiers chiffres auront sans doute été influencés par une décomposition partielle à laquelle on sait que le tannin est sujet et qui aura donné naissance à des produits doués d'une plus grande diffusibilité.

Si l'on donnait toujours la même durée aux expériences en les continuant dans les mêmes conditions que celles qui précèdent, on n'obtiendrait pas les rapports exacts des diffusibilités, mais on peut connaître ces rapports en déterminant par des essais répétés les temps différents nécessaires pour arriver à une répartition proportionnelle à une égale diffusion des différents sels. Cependant les chiffres déjà recueillis peuvent servir de base pour en déduire ces rapports par le calcul.

Un avantage particulier de la nouvelle méthode consiste en ce qu'elle fournit d'une manière certaine le coefficient absolu de la vitesse de diffusion. Elle permet d'évaluer en termes métriques la distance qu'un sel traverse par seconde. Il est clair qu'un tel coefficient doit entrer dans l'étude des phénomènes physiologiques au point de vue de leur durée, et qu'il prendra dans la science vitale une place non moins importante que la loi de la chute des corps pesants dans les formules de gravitation.

Il ne sera donc pas hors de propos de donner ici un tableau abrégé des résultats observés dans la diffusion de quelques autres substances, d'après des expériences conduites de la même manière que les précédentes.

Tableau II. — *Diffusion de solutions au dixième pendant 14 jours.*

ORDRE des couches.	SULFATE de magnésie à 10°.	ALBUMINE de 13 à 13°,5.	CARAMEL de 10 à 11°.
1.	0,007		
2.	0,011		
3.	0,018		
4.	0,027		
5.	0,049		
6.	0,085		0,003
7.	0,135		0,005
8.	0,218	0,010	0,010
9.	0,331	0,015	0,023
10.	0,499	0,047	0,033
11.	0,730	0,113	0,075
12.	1,022	0,343	0,215
13.	1,383	0,855	0,705
14.	1,803	1,892	1,725
15 et 16......	3,684	6,725	7,206
	10,000	10,000	10,000

Le sulfate de magnésie était anhydre. L'albumine avait été purifiée par le procédé de Wurtz. La purification du caramel, commencée par la précipitation alcoolique, ainsi que l'indique Fremy, fut complétée par d'autres moyens auxquel nous reviendrons. On remarquera que la diffusion du sulfate de magnésie présente une grande analogie avec celle du sucre rapportée au Ier tableau, mais qu'elle a un peu moins d'étendue. Cette concordance dans la diffusibilité de ces deux corps avait déjà été constatée dans les expériences relatives à notre premier Mémoire. L'écart qui se remarque en passant de ces cristalloïdes aux colloïdes tannin, albumine et caramel est très-frappant. La hauteur atteinte dans la colonne liquide par l'albumine ou par le

caramel est faible comparativement à celles où parviennent les substances cristallines.

Pour l'albumine, dont l'étude offre le plus d'intérêt, nous voyons qu'on n'en a retrouvé aucun indice dans les sept couches supérieures; il n'en existe que 10 milligrammes dans la huitième couche, 15 dans la neuvième, 47 dans la dixième, 113 dans la onzième, 343 dans la douzième, tandis que la plus grande partie de cette substance est restée dans les quatre couches inférieures.

L'albumine diffusée ne semble pas perdre la propriété de se coaguler, ni être autrement altérée.

Nous verrons tout à l'heure (Tableau IV) que la diffusion du sucre avance en 2 jours autant que celle de l'albumine en 14 jours.

La diffusion du caramel est la plus lente de toutes et n'avance pas en 14 jours plus que celle du sucre en 24 heures.

Nous avons jugé utile de constater par quelques expériences sur des substances choisies les variations de la diffusion pour des durées variables. En établissant les chiffres pour des durées progressives et pour une même substance, on obtient une sorte d'étalon pour les expériences à faire sur les autres.

Nous avons opéré sur le chlorure de sodium et le sucre de canne.

TABLEAU III. — *Diffusion d'une solution au dixième de chlorure de sodium pour des durées différentes.*

ORDRE des couches.	En 4 jours de 9 à 10°.	En 5 jours, à 11°,75.	En 7 jours à 9°.	En 14 jours à 10°.
1.	0,004	0,004	0,013	0,104
2.	0,004	0,006	0,017	0,129
3.	0,005	0,011	0,028	0,162
4.	0,011	0,020	0,051	0,198
5.	0,023	0,040	0,081	0,267
6.	0,040	0,075	0,134	0,340
7.	0,080	0,134	0,211	0,429
8.	0,145	0,233	0,318	0,535
9.	0,261	0,368	0,460	0,654
10.	0,436	0,589	0,640	0,766
11.	0,706	0,762	0,850	0,881
12.	1,031	1,090	1,057	0,991
13.	1,416	1,357	1,317	1,090
14.	1,815	1,697	1,527	1,187
15 et 16.....	4,023	3,613	3,294	2,266
	10,000	9,999	9,993	9,999

Tableau IV. — *Diffusion d'une solution au dixième de sucre de canne pour des durées différentes.*

ORDRE des couches.	En 1 jour, à 10°,75.	En 2 jours, à 10°.	En 6 jours, à 9°.	En 7 jours, à 9°.	En 8 jours, à 9°.	En 14 jours, à 10°.
1..........			0,001	0,002	0,002	0,005
2..........			0,002	0,002	0,003	0,008
3..........			0,002	0,003	0,003	0,012
4..........			0,002	0,004	0,004	0,016
5			0,003	0,004	0,007	0,030
6..........			0,005	0,007	0,012	0,059
7.........			0,011	0,020	0,031	0,102
8..........	0,002	0,002	0,024	0,051	0,072	0,180
9..........	0,002	0,008	0,071	0,121	0,154	0,305
10.........	0,005	0,027	0,170	0,260	0,304	0,495
11.........	0,024	0,107	0,376	0,507	0,555	0,740
12.........	0,133	0,344	0,727	0,897	0,858	1,075
13.	0,597	0,930	1,282	1,410	1,365	1,435
14.........	1,850	1,940	1,930	1,950	1,955	1,758
15 et 16.....	7,386	6,641	5,392	4,760	4,674	3,783
	9,999	9,999	9,998	9,998	9,999	10,003

Le tableau de la diffusion du chlorure de sodium peut servir de type pour les sels métalliques et les autres substances très-diffusibles, tandis que le tableau de la diffusion du sucre servira mieux pour les substances organiques et les autres corps peu diffusibles.

Si l'on compare ces deux tableaux, on voit que la diffusion du sucre en 14 jours est plus avancée que celle du chlorure de sodium en 4 jours, mais qu'elle reste au-dessous de la diffusion du même sel en 5 jours : nous en concluron que la diffusibilité du chlorure de sodium est environ 3 fois plus grande que celle du sucre, ou que la diffusion du premier est 3 fois plus rapide que celle du second.

Les expériences suivantes ont été faites comparativement sur l'acide chlorhydrique et le sel marin à une tem-

pérature assez basse et pour des durées différentes, mais ayant produit une diffusion à peu près égale pour les deux substances.

TABLEAU IV bis. — *Solutions au dixième.*

ORDRE des couches.	ACIDE CHLORHYDRIQUE en grammes, 3 jours à 5°.	CHLORURE DE SODIUM en grammes, 7 jours à 5°.
1..................	0,003	0,003
2..................	0,006	0,009
3..................	0,012	0,010
4..................	0,022	0,026
5..................	0,043	0,055
6..................	0,086	0,082
7..................	0,162	0,165
8..................	0,308	0,270
9..................	0,406	0,403
10..................	0,595	0,595
11..................	0,837	0,823
12..................	1,080	1,085
13..................	1,163	1,270
14..................	1,578	1,615
15 et 16...........	3,699	3,589
	10,000	10,000

La diffusion de l'acide chlorhydrique en 3 jours correspond bien à celle du chlorure de sodium en 7 jours. La durée nécessaire à l'égalité de diffusion pour ces deux substances serait donc dans le rapport de 1 (acide chlorhydrique) à 2,33 (chlorure de sodium). L'acide chlorhydrique, ainsi que les hydracides analogues et les acides monobasiques, sont les substances les plus diffusibles connues.

Les nombres suivants expriment approximativement les résultats généraux de plusieurs séries d'expériences.

Durée approximative d'égalité de diffusion.

Acide chlorhydrique	1
Chlorure de sodium	2,33
Sucre....................	7
Sulfate de magnésie	7
Albumine	40
Caramel	98

Il était curieux d'observer ce qui résulterait d'un changement de milieu pour les phénomènes de la diffusion en remplaçant l'eau, qui nous en avait servi jusqu'ici, par quelque autre liquide, l'alcool par exemple. Deux substances furent soumises à la diffusion dans les conditions ordinaires, mais avec cette différence, qu'elles avaient été dissoutes dans l'alcool, et que les solutions furent placées sous une colonne de ce même liquide. L'alcool avait une densité de 0,822 (90 pour 100).

TABLEAU V. — *Diffusion dans l'alcool de solutions au dixième d'iode et d'acétate de potasse en 7 jours.*

ORDRE des couches.	IODE à 14°.	ACÉTATE DE POTASSE de 14 à 15°.
1................	0,028	0,055
2................	0,033	0,057
3................	0,046	0,061
4................	0,038	0,063
5................	0,037	0,064
6................	0,038	0,066
7................	0,081	0,070
8................	0,143	0,071
9................	0,263	0,072
10................	0,417	0,095
11................	0,637	0,285
12................	0,936	0,619
13................	1,235	1,157
14................	1,506	1,907
15 et 16.........	4,561	5,358
	10,000	10,000

TABLEAU V bis. — *Diffusion dans l'alcool d'une solution au dixième de résine en 7 jours à 14°,5.*

ORDRE des couches.	RÉSINE diffusée en grammes.
1	0,017
2	0,017
3	0,018
4	0,017
5	0,019
6	0,020
7	0,022
8	0,024
9	0,025
10	0,080
11	0,210
12	0,498
13	0,992
14	1,700
15 et 16	6,341
	10,000

Les expériences furent conduites dans l'obscurité, et rien ne donna à penser que l'iode ait pu réagir chimiquement sur l'alcool.

La diffusion de l'iode est plus avancée que celle de l'acétate de potasse ; mais ces deux substances se sont peu diffusées l'une et l'autre, ce qui confirme les résultats des anciennes expériences opérées par la méthode des flacons, et qui nous avaient indiqué que la diffusion devait être passablement plus lente dans l'alcool que dans l'eau. Les petites quantités d'iode qui se trouvent dans chacune des six couches supérieures sont à peu près égales entre elles, et ont dû sans doute être élevées accidentellement, grâce à la mobilité de l'alcool, augmentée encore par la dilatabilité de ce liquide sous l'action de la chaleur, dilatabilité très-

grande comparativement à celle de l'eau pour la même température. On peut donc admettre que la diffusion de l'iode n'a pas dépassé les neuf couches inférieures, et qu'elle a considérablement de rapport avec celle du sucre dans l'eau pour une durée de 8 jours.

La diffusion de l'acétate de potasse est encore plus tardive; elle doit être restreinte aux six dernières couches, le sel trouvé dans les couches supérieures paraissant, d'après sa répartition, avoir été entraîné, non par la diffusion, mais plutôt par des courants dans le liquide résultant de la dilatation. La diffusion de l'acétate de potasse en 7 jours dans l'alcool se rapproche de celle du sucre en 6 jours dans l'eau (Tableau IV).

Nous passerons maintenant à l'étude de la diffusion simultanée de deux substances dans un même liquide. Cette série d'expériences avait principalement pour objet de séparer les sels de diffusibilité inégale et d'éprouver l'emploi de la diffusion comme moyen d'analyse.

En plaçant au fond du vase à diffusion un mélange de deux sels, on doit s'attendre à ce qu'ils se comportent à peu près comme lorsqu'on les éprouve isolément, le plus diffusible s'élevant le plus vite et venant se montrer le premier et toujours le plus abondant des deux dans les couches supérieures. Cependant nos expériences primitives par le procédé des flacons nous ont appris que l'inégalité de diffusion s'accroît par le mélange, et que, par conséquent, la séparation dont il s'agit est beaucoup plus marquée que ne l'aurait indiqué un calcul basé sur les différences des diffusibilités déterminées pour chaque substance isolée.

D'après les expériences précédentes, la diffusibilité du chlorure de potassium et celle du chlorure de sodium sont à peu près dans le rapport de 1 à 0,841. Ces deux corps conviennent donc pour vérifier à quel point la séparation peut s'effectuer sous l'influence d'une faible différence de diffusibilité. L'expérience en a été faite avec un mélange

de 5 grammes de chaque sel dissous dans les 100 centimètres cubes d'eau habituels.

TABLEAU VI. — *Diffusion d'un mélange de 5 pour 100 de chlorure de sodium et de 5 pour 100 de chlorure de potassium pendant 7 jours à la température de 12 à 13°.*

ORDRE des couches.	CHLORURE		DIFFUSION TOTALE.
	de potassium.	de sodium.	
1.	0,018	0,014	0,032
2.	0,025	0,015	0,040
3.	0,044	0,014	0,058
4.	0,075	0,017	0,092
5.	0,101	0,034	0,135
6.	0,141	0,063	0,204
7.	0,185	0,104	0,289
8.	0,252	0,151	0,403
9.	0,330	0,212	0,542
10.	0,359	0,351	0,900
11.	0,418	0,458	0,876
12.	0,511	0,559	1,070
13.	0,552	0,684	1,236
14.	0,615	0,772	1,387
15 et 16......	1,385	1,551	2,936
	5,001	4,999	10,000

Dans la première partie de ce tableau, le chlorure de potassium domine, mais en proportion beaucoup plus forte dans la quatrième couche que dans les trois premières ; cette différence peut être attribuée en partie à un effet mécanique de dispersion, mais on la doit surtout, je crois, à des erreurs d'analyse, à des pertes de chlorure de potassium, difficiles à éviter en dosant d'aussi minimes quantités de ce sel par le chlorure de platine. Sur 92 milligrammes de résidu trouvés dans la quatrième couche, il y en a 75 de chlorure de potassium, soit 81,5 pour 100. Les six premières couches

contiennent ensemble 561 milligrammes, dont 404 de chlorure de potassium, soit 72 pour 100, c'est-à-dire près des trois quarts. Il faut descendre jusqu'à la dixième couche pour trouver les deux sels en proportion égale. A partir de ce point le rapport est renversé, et dans les couches inférieures c'est le chlorure de sodium qui domine.

Il est évident que cette expérience peut être faite dans des conditions telles, que le chlorure de potassium se diffuse davantage et abandonne inférieurement un mélange contenant le chlorure de sodium relativement en excès et dominant le chlorure de potassium dans la même proportion trouvée pour ce dernier dans les couches supérieures.

Ainsi on peut soumettre à une nouvelle épreuve une portion du liquide composant les six premières couches de l'expérience ci-dessus, et contenant du chlorure de potassium dans la proportion de 72 pour 100 des matières dissoutes.

Un essai fait sur une solution de $7^{gr},5$ de chlorure de potassium, mélangé à $2^{gr},5$ de chlorure de sodium, a donné dans les six couches supérieures 640 milligrammes de sel, dont 610, ou 95,3 pour 100, de chlorure de potassium. Il est clair qu'en réitérant cette rectification diffusive un nombre suffisant de fois, on doit arriver à obtenir une partie du sel le plus diffusible dans un état de pureté sensible.

L'exemple précédent nous a appris comment se séparent deux sels à bases différentes et d'inégale diffusibilité ; l'expérience suivante, au contraire, a été faite sur deux sels de même base combinés à deux acides différents. Les sels choisis étaient le chlorure de sodium et le sulfate de soude, isolément diffusibles dans le rapport de 1 à 0,707, d'après les expériences faites par le procédé des flacons.

Tableau VII. — *Diffusion de 5 pour 100 de chlorure de sodium et 5 pour 100 de sulfate de soude anhydre pendant 7 jours à la température de 10 à 10°,75.*

ORDRE des couches.	CHLORURE de sodium en grammes.	SULFATE de soude en grammes.	DIFFUSION totale.
1........ ...	0,009		0,009
2.	0,013	0,001	0,014
3.	0,024	0,002	0,026
4.	0,038	0,003	0,041
5.	0,060	0,006	0,066
6.	0,095	0,012	0,107
7.	0,141	0,029	0,170
8.	0,203	0,059	0,262
9.	0,278	0,115	0,393
10....... .. .	0,360	0,205	0,565
11.	0,373	0,317	0,790
12...........	0,560	0,507	1,067
13.	0,637	0,694	1,331
14.	0,718	0,909	1,627
15 et 16......	1,390	2,141	3,531
	4,999	5,000	9,999

Ici la séparation est encore plus marquée que précédemment : les six couches supérieures contiennent 263 milligrammes de sel, dont 239, soit 90,8 pour 100, sont du chlorure de sodium. Dans les huit couches supérieures, il y a 695 milligrammes de sel, dont 583, ou 83,9 pour 100, en chlorure de sodium.

Il était intéressant de savoir combien de temps il conviendrait de prolonger l'opération pour arriver, avec une colonne liquide de hauteur donnée, au maximum de séparation ; on ne pouvait s'en assurer que par l'expérience ; on recommença donc le dernier essai décrit en en doublant la durée.

Tableau VIII. — *Diffusion de 5 pour 100 de chlorure de sodium et 5 pour 100 de sulfate de soude pendant 14 jours à la température de 10 à 11°.*

ORDRE des couches.	CHLORURE de sodium en grammes.	SULFATE de soude en grammes.	DIFFUSION TOTALE en grammes.
1.	0,077	0,005	0,082
2.	0,089	0,009	0,098
3.	0,105	0,014	0,119
4.	0,130	0,026	0,156
5.	0,161	0,044	0,205
6.	0,199	0,072	0,271
7.	0,240	0,111	0,351
8.	0,289	0,173	0,462
9.	0,337	0,241	0,578
10.	0,392	0,334	0,726
11.	0,433	0,433	0,866
12.	0,487	0,539	1,026
13.	0,525	0,646	1,171
14.	0,555	0,745	1,300
15 et 16......	0,979	1,609	2,588
	4,998	5,001	9,999

Les trois premières couches contiennent 299 milligrammes de sel dont 271, ou 90,6 pour 100, en chlorure de sodium; les cinq premières nous donnent 660 milligrammes, dont 562, ou 85,1 pour 100, de chlorure de sodium. Ces proportions se rapprochent assez de celles déduites du tableau précédent pour qu'on puisse en conclure qu'on augmente peu la séparation en portant de 7 à 14 jours la durée de l'expérience, à moins cependant d'augmenter en même temps la hauteur de la colonne diffusante.

Maintenant la séparation de deux sels d'inégale diffusibilité ne serait-elle pas favorisée en changeant leur acide ou leur état chimique? Par exemple les hydrates de potasse et de soude ne se sépareront-ils pas mieux que les chlorures des mêmes métaux, puisque, éprouvés isolément, les pre-

miers ont indiqué une diffusibilité relative de 1 à 0,7, tandis que sous la seconde forme elle est de 1 à 0,841 ? Je n'ai pas encore expérimenté ce côté de la question.

Il est encore possible que cette séparation soit favorisée par une autre cause ; ainsi dans les expériences qui précèdent (Tableau VI), les deux métaux étaient combinés à un même acide, tous deux étaient à l'état de chlorure, mais ils peuvent se présenter en combinaison avec des acides différents, ceux-ci étant eux-mêmes doués d'une diffusibilité soit égale, soit différente.

Si les deux acides ont la même diffusibilité, comme par exemple l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique, il n'y a pas de raison pour que ces acides affectent en rien la quantité de séparation. Mais si les acides sont de diffusibilité inégale, le cas n'est plus aussi clair. Par exemple, si l'on employait le potassium à l'état de chlorure et le sodium à l'état de sulfate, la diffusion du premier ne sera-t-elle pas accrue par la grande diffusibilité du chlore auquel il est combiné, et celle de la soude au contraire ne sera-t-elle pas ralentie par son association avec l'acide sulfurique dont la diffusibilité est très-faible ? En d'autres termes, obtiendrons-nous une séparation plus nette d'un mélange de chlorure de potassium et de sulfate de soude que d'un mélange de sulfate de potasse et de chlorure de sodium, ou même des deux chlorures ou des deux sulfates de ces métaux ?

On remarquera que cette question soulève celle de la répartition des acides et des bases dans les dissolutions salines complexes. Elle trouvera quelques éclaircissements dans la comparaison suivante de la diffusion d'un mélange de chlorure de potassium et de sulfate de soude avec celle d'un mélange de sulfate de potasse et de chlorure de sodium, les mélanges ayant été faits proportionnellement aux équivalents chimiques (1).

(1) Proportionnellement aux nombres suivants : 1 équiv. de chlorure de

TABLEAU IX. — *Diffusion d'un mélange de 5,12 (1) pour 100 de chlorure de potassium et de 4,88 (2) pour 100 de sulfate de soude, (proportions équivalentes) pendant 7 jours à 14°.*

ORDRE des couches.	POTASSIUM en grammes.	ACIDE sulfurique en grammes.	DIFFUSION TOTALE des sels en grammes.
1.	0,014	0,001	0,024
2.	0,017	0,001	0,030
3.	0,024	0,002	0,045
4.	0,032	0,004	0,066
5.	0,046	0,008	0,097
6.	0,064	0,016	0,149
7.	0,087	0,029	0,215
8.	0,121	0,052	0,316
9.			0,441
10.			0,615
11.			0,815
12.			1,042
13.			1,290
14.			1,517
15 et 16......			3,346
			10,008

potassium + 1 équiv. de sulfate de soude = 1 équiv. de chlorure de sodium + 1 équiv. de sulfate de potasse = 1823; autrement :

Chlore..............	443	ou	24,3
Potassium...........	490		26,9
Acide sulfurique.....	500		27,4
Sodium..............	290		15,9
Oxygène............	100		5,5
	1823		100,00

(*Note du traducteur.*)

(1)

Chlore.............	2,43
Potassium.........	2,69
	5,12

(2)

Acide sulfurique....	2,74
Sodium............	1,59
Oxygène..........	0,55
	4,88

Tableau X. — *Diffusion d'un mélange de 4,01 (1) pour 100 de chlorure de sodium et 5,99 (2) pour 100 de sulfate de potasse (proportions équivalentes) pendant 7 jours à 14°.*

ORDRE des couches.	POTASSIUM en grammes.	ACIDE sulfurique en grammes.	DIFFUSION TOTALE des sels en grammes.
1........	0,014	0,001	0,023
2..........	0,017	0,001	0,030
3..........	0,024	0,002	0,044
4..........	0,032	0,004	0,065
5..........	0,041	0,007	0,096
6..........	0,064	0,015	0,149
7..........	0,086	0,029	0,219
8..........	0,121	0,052	0,315
9..........			0,435
10..........			0,600
11..........			0,797
12..........			1,025
13........			1,261
14........			1,480
15 et 16......			3,346
			10,016

Le poids des sels secs était comme toujours de 10 grammes; les diffusions comparatives dans les deux essais offrent une similitude frappante et peuvent être considérées comme

(1)

Chlore............	2,43
Sodium............	1,59
	4,02

(2)

Acide sulfurique.....	2,74
Potassium..........	2,69
Oxygène..........	0,55
	5,98

identiques. Il en résulte donc que la diffusion des métaux ne dépend en aucune sorte de l'acide auquel ils peuvent être combinés, résultat qui s'accorde tout à fait avec la théorie de Berthollet, admettant que les acides et les bases sont en combinaison indifférente dans les mélanges, c'est-à-dire qu'un mélange de chlorure de potassium et de sulfate de soude serait la même chose (à l'état de dissolution), qu'un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de potasse. Peut-être cependant obtiendrait-on des résultats différents avec des acides différant beaucoup quant à leur affinité pour leurs bases réciproques.

II. — Effets de la température sur la diffusion.

La diffusibilité des corps est augmentée par la chaleur et les séparations peuvent par conséquent s'effectuer plus rapidement à chaud qu'à froid. Dans une série d'expériences faites sur l'acide chlorhydrique, la diffusion de cette substance fut soigneusement déterminée à la température de 15°,5 et à trois autres températures plus élevées, en progressant par 11°,11. Voici les résultats obtenus :

La diffusion de l'acide chlorhydrique à	15°,55	étant	1
» »	26°,66		1,3545
» »	37°,77		1,7732
» »	48°,88		2,1812

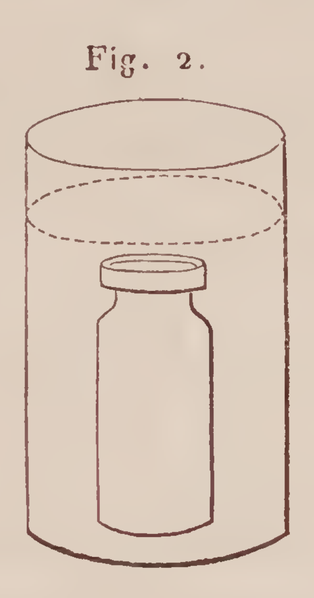
Les accroissements de diffusibilité sont 0,3545, 0,4187 et 0,4080 pour des accroissements égaux dans la température. Il y a eu probablement quelques légères erreurs d'observation dans la détermination de ces chiffres, mais ils semblent cependant démontrer que la diffusibilité s'accroît plus rapidement que la température, bien que la raison d'accroissement n'en soit pas beaucoup plus forte.

Le coefficient moyen de l'accroissement de diffusibilité

entre les températures extrêmes expérimentées est de 0,03543 ou $\frac{1}{28}$ pour chaque degré centigrade.

Les expériences qui précèdent ont été faites en soumettant à la diffusion une solution à 2 pour 100 d'acide chlorhydrique contenu dans un flacon à large ouverture, plongé

Fig. 2.



lui-même dans un bocal rempli d'eau, comme dans nos expériences primitives (1). On prit note des temps écoulés jusqu'au moment où une quantité voulue de l'acide ($0^{gr},777$ pour trois flacons) se fut diffusée. Ces temps d'égale diffusion se trouvèrent être de 72 heures pour l'expérience à $15°,55$ (60° Fahrenheit), $53^h\ 15^m$ pour $26°,66$ (80° Fahrenheit), $40^h\ 6^m$ pour $37°,77$ (100° Fahrenheit) et 33 heures pour $48°,88$ (120° Fahrenheit).

$0^{gr},6577$ de chlorure de potassium se diffusèrent d'une solution à 2 pour 100 dans les mêmes conditions d'expérience :

En $101^h\ 75^m$ pour $15°,55$ (60 Fahrenheit)
et en $41^h\ 93^m$ pour $48°,88$ (120 Fahrenheit).

$0^{gr},6533$ de chlorure de sodium sur une solution à 2

(1) *Philosophical Transactions*, p. 25 (1850).

pour 100 se sont diffusés :

En 124^h 75^m pour 15°,55 (60 Fahrenheit)
et en 49^h 60^m pour 48°,88 (120 Fahrenheit).

Dans des temps égaux on aurait donc eu pour le chlorure de potassium la quantité diffusée :

A 15°,55 (60° Fahrenheit) étant 1
celle à 48°,88 (120° Fahrenheit) 2,426,

et pour le chlorure de sodium :

à 15°,55 (60° Fahrenheit) étant 1
à 48°,88 (120° Fahrenheit) 2,5151.

La différence de diffusibilité de l'acide chlorhydrique pour ces deux mêmes températures étant représentée par le rapport de 1 à 2,1812, il paraît que cet acide est moins favorisé dans sa diffusion que les sels par l'élévation de la température. Le chlorure de sodium gagne un peu plus que le chlorure de potassium. Ainsi il semble que les substances les plus diffusibles sont celles dont la chaleur accroît le moins la diffusibilité. Le chlorure de sodium serait sensiblement 2 fois $\frac{1}{2}$ plus diffusible à 48°,88 qu'à 15°,55. C'est un accroissement moyen de 0,45 ou $\frac{1}{22}$ par degré centigrade.

L'inégalité de diffusibilité décelée par ces trois substances à la température ordinaire a donc diminué à une température plus haute ; il faudrait donc en conclure que la chaleur aurait pour effet d'égaliser les diffusibilités.

En somme, la chaleur, bien qu'elle active la diffusion, ne semble pas autrement favoriser la séparation des substances inégalement diffusibles. Les résultats de ce genre d'expériences sont moins troublés qu'on pourrait le croire par les variations de température, pourvu qu'elles soient

graduelles. On a pu obtenir une séparation assez nette de l'acide chlorhydrique et du sel marin, mélangés dans une solution qui contenait 2 pour 100 de chaque corps, en portant en 2 heures la température du système de 15°,55 à 95° centigrades et en la maintenant pendant 4 heures à ce dernier point. A 95° la diffusion paraît marcher 6 fois plus rapidement.

Par le refroidissement la diffusion se ralentit proportionnellement. Voici les rapports de diffusibilité pour deux degrés différents de divers sels :

Chlorure de potassium à...	5°,3	1;	à 16°,6....	1,4413
Chlorure de sodium à.....	d°	1;	à 17,4.. .	1,4232
Nitrate de soude.........	d°	1;	à d°	1,4475
Nitrate d'argent.........	d°	1;	à d°	1,3914

La diffusion n'est donc pas également modifiée pour tous les sels et les différences sont assez sensibles; on remarquera que la supériorité du chlorure de potassium sur le chlorure de sodium en fait de diffusibilité est accrue par le refroidissement.

Dans les limites de température où se sont faites les expériences qui précèdent, la diffusibilité du chlorure de sodium à 17°4 étant prise pour unité, celle du même corps à 5°,3 (41°,5 Fahrenheit) se représentera par 0,7026; elle diminue donc de 0,0246 ou $\frac{1}{40,4}$ pour chaque degré centigrade d'abaissement de température.

III. — Dialyse.

Après la diffusion sous l'eau pure, nous allons étudier d'abord la diffusion des cristalloïdes dans un milieu gélatineux ou colloïde; les expériences du reste ont été faites autant que possible dans les mêmes conditions que les précédentes.

10 grammes de chlorure de sodium et 2 grammes de gélatine japonnaise (gélose de Payen) ont été dissous ensemble dans une quantité d'eau chaude suffisante pour former 100 centimètres cubes de liquide. Le mélange fut placé dans le vase à diffusion et abandonné au refroidissement ; il se prit alors en une gelée solide occupant le fond du vase et contenant naturellement 10 pour 100 de chlorure de sodium. Au lieu de recouvrir cette gelée d'eau pure, on versa dessus 700 centimètres cubes d'une solution contenant 2 pour 100 de la même gélose, refroidie au point d'être prête à se prendre en gelée. D'ailleurs le vase fut lui-même entouré d'un mélange réfrigérant pour activer la prise.

Tout le système fut alors laissé en repos pendant huit jours à la température de 10° ; au bout de ce temps, on enleva la gelée par portions de 50 centimètres cubes, et l'on détermina la proportion de sel contenue dans chaque couche. Les résultats de cet essai se trouvèrent très-rapprochés de ceux qu'on avait obtenus en éprouvant le même sel à l'eau pure. La diffusion dans la gélose en huit jours paraît cependant un peu plus avancée que dans l'eau en sept jours, comme on le voit en comparant l'expérience actuelle avec celle représentée au Tableau III, qui avait été faite à peu près à la même température.

Tableau XI. — *Diffusion d'une solution au dixième de chlorure de sodium dans un mélange de gelose pendant 8 jours à 10°.*

ORDRE des couches.	MATIÈRES DIFFUSÉES en grammes.
1.................	0,015
2.................	0,015
3.................	0,026
4.................	0,035
5.................	0,082
6.................	0,130
7.................	0,212
8.................	0,350
9.................	0,486
10................	0,630
11................	0,996
12................	1,172
13................	1,190
14................	1,203
15 et 16..........	3,450
	9,992

Ainsi il semble n'y avoir que peu ou point de ralentissement dans la diffusion d'un cristalloïde au travers d'une gelée solide. Lorsqu'on emploie un cristalloïde coloré tel que le bichromate de potasse, l'ascension graduelle du sol jusqu'au sommet du liquide se laisse voir d'une manière admirable. Par contre, la diffusion d'un colloïde coloré comme le caramel paraît à peine avoir commencé à se manifester après un laps de huit jours. La diffusion d'un sel dans une gelée solide peut être considérée comme une cémentation des mieux caractérisées. Nous avons fait de nombreuses expériences sur la diffusion des cristalloïdes au travers de divers septa dialytiques, comme l'empois d'amidon, l'albumine coagulée, le mucilage de gomme adragante, des mucus animaux et du papier parchemin; toutes

sont venues confirmer combien le phénomène de la diffusion est peu affecté par l'intervention des colloïdes.

Les rapports de diffusibilité des sels ne paraissent pas modifiés. Les séparations partielles de mélanges salins s'effectuent comme dans l'eau pure. C'est ainsi que pour un mélange à parties égales de chlorure de potassium et de chlorure de sodium soumis à la dialyse, le premier dixième qui traversa le diaphragme se composait de 59,17 pour 100 de chlorure de potassium et de 40,83 pour 100 de chlorure de sodium.

Des sels doubles comme l'alun et le sulfate double de cuivre et de potasse qui peuvent à l'état de dissolution constituer une couple de sels d'inégale diffusibilité, furent également séparés sur le dialyseur aussi nettement que dans l'eau. L'accroissement de rapidité de diffusion due à la chaleur paraît cependant diminuer dans la dialyse, au moins quant à l'emploi du papier parchemin. Ainsi la diffusion d'une solution à 2 pour 100 de chlorure de sodium pour une durée de trois heures donna les résultats suivants :

A 10°....	0,738 grammes	rapport...	1
20°....	0,794		1,07
30°....	0,892		1,20
40°....	1,017		1,37

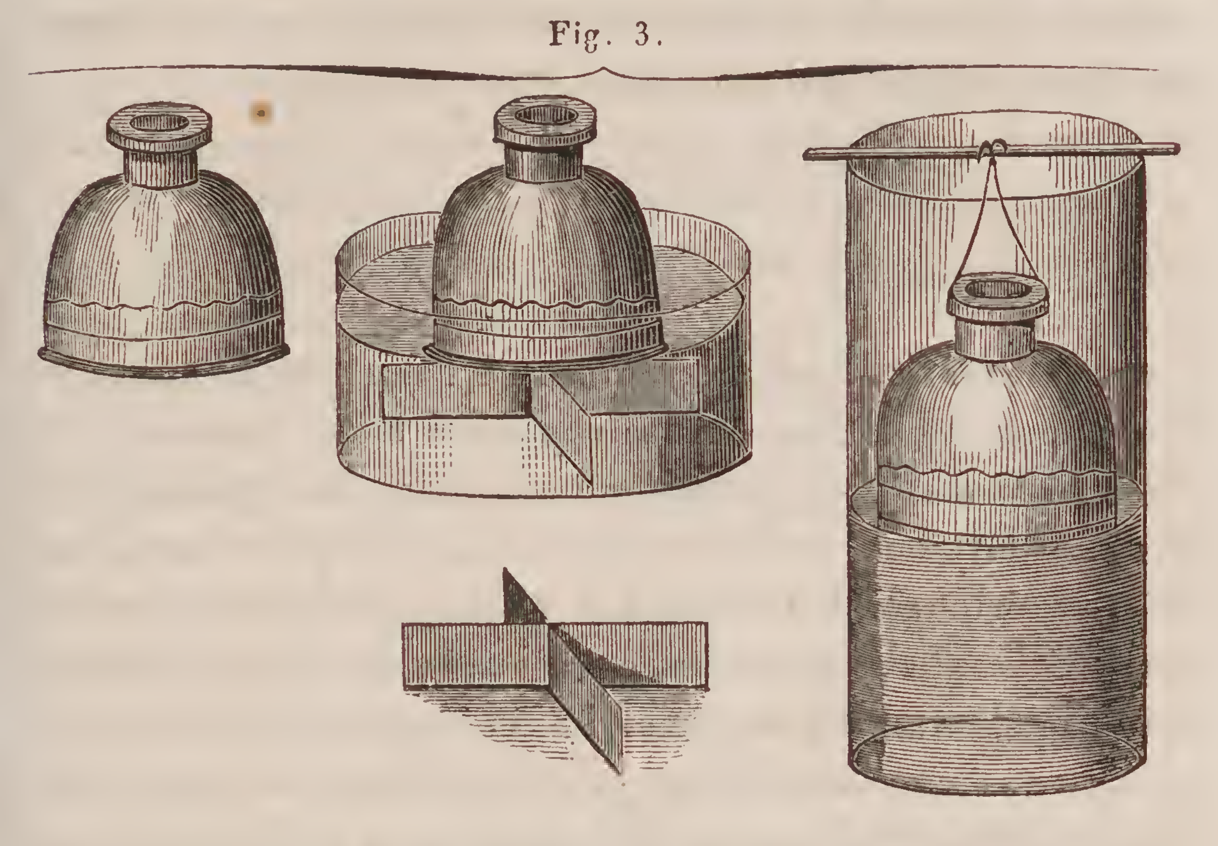
Dans l'eau seule et sans l'intermédiaire du diaphragme, la diffusion aurait doublé pour la même différence de température, au lieu d'augmenter seulement de $\frac{1}{3}$ comme ci-dessus.

La petite cloche en verre employée dans l'origine comme endosmomètre fut appliquée avec succès aux essais dialytiques.

On se servit de deux grandeurs de cloches, des diamètres respectifs de 8 et 11 centimètres, dont les diaphragmes dialytiques offraient une surface d'environ $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{200}$ de mètre carré. Les 100 centimètres cubes habituels de liquide

placés dans l'endosmomètre recouvraient les diaphragmes d'une couche de 20 millimètres pour le plus petit et de

Fig. 3.



10 millimètres pour le plus grand. Plus la couche est mince, plus la diffusion s'opère complétement dans un temps donné.

En général, il ne convient pas de couvrir le diaphragme de plus de 10 à 12 millimètres de liquide lorsqu'on veut obtenir une grande diffusion dans une période de 24 heures.

Les résultats suivants peuvent être d'un secours utile dans l'étude de l'application du dialyseur à l'analyse. Ils proviennent d'expériences faites avec un diaphragme en papier parchemin, qui est de beaucoup la substance qu'il convient le mieux d'employer.

Une solution à 2 pour 100 de chlorure de sodium contenant 2 grammes de sel fut placée sur un diaphragme d'environ 1 décimètre carré de surface, où elle occupait une hauteur de 10 millimètres.

Au bout de 5 heures la quantité de sel diffusé se montait à $0^{gr},75$, et après 24 heures il y en avait $1^{gr},657$; il ne restait donc dans le dialyseur que $0^{gr},343$, ou 17 p. 100 de la totalité du sel employé.

Les expériences suivantes, faites avec le même appareil et sur la même solution, montrent l'influence de la réduction de volume du liquide placé dans le dialyseur. La quantité de sel diffusé en 24 heures fut

Sur	100 centimètres cubes,	86	p. 100
Sur	50 »	92	»
Sur	25 »	96	»

Dans tous les cas, le volume de l'eau extérieure dans laquelle le sel diffusé doit se répandre était important; il était de 5 à 10 fois plus grand que celui du liquide placé dans le dialyseur, et fut en outre renouvelé dans le courant de l'expérience. Un volume beaucoup moindre de cette eau peut suffire, pourvu qu'on ait soin de la renouveler à quelques heures d'intervalle. La température était de 10 à 12°. Nous ferons remarquer que ces résultats correspondent à des hauteurs respectives de liquide sur le dialyseur de 10, de 5 et de $2\frac{1}{2}$ millimètres.

Le temps employé par les substances éprouvées pour traverser le diaphragme peut être déterminé et mérite d'être noté.

Un mètre carré de papier parchemin de la qualité de celui dont on s'est servi pour toutes ces expériences pesait sec 67 grammes; imprégné d'eau, il pesait $108^{gr},6$. En prenant pour la densité de la cellulose 1,46 (celle des bois les plus légers), le papier parchemin présenterait donc, à l'état humide, une épaisseur de $0^{mm},0877$ ou $\frac{1}{11,41}$ de millimètre.

Le papier de cette finesse, une fois humecté, est d'une grande translucidité. On étendit au pinceau sur l'une des faces de l'empois d'amidon légèrement coloré par du tournesol bleu. Immédiatement après on appliqua avec le bout du doigt et sur l'autre face une goutte d'eau contenant $\frac{1}{1000}$ d'acide chlorhydrique. Le temps employé par l'acide pour réagir sur le tournesol fut, pour cinq essais successifs,

de 6 secondes, 5 $\frac{1}{2}$ secondes, 6 secondes et 5 secondes. La moyenne de $5^s,7$ est donc le temps nécessaire à l'acide chlorhydrique étendu 1000 fois pour traverser par diffusion une distance de $0^{mm},0877$. La température était de 15° centigrades. Le même essai, répété avec de l'acide chlorhydrique deux fois plus étendu (de l'eau chargée de 0,0005 d'acide anhydre), donna une moyenne de $10^s,4$, presque le double de la première fois.

L'acide sulfurique (acide moins diffusible que le précédent), étendu à $\frac{1}{1000}$, ne rougit le tournesol qu'après $9^s,1$, et seulement après $16^s,5$ lorsqu'on en eut doublé la dilution.

Je ne crois pas que ces résultats aient pu être affectés par aucun mouvement sensible du tournesol. La diffusion de cette matière colorante dans un milieu colloïdal est en effet tellement lente, qu'on peut n'y avoir aucun égard. Ainsi l'acide ne rencontre pas le tournesol dans sa route, mais traverse entièrement le papier dans toute son épaisseur.

Les premières expériences nous avaient donné pour la diffusibilité dans l'eau de l'acide chlorhydrique dilué 1000 fois, $0^{mm},0154$ par seconde, ou $0^{mm},924$ par minute.

Les résultats suivants peuvent être notés en raison des données expérimentales qui en ressortent. Ils ont été obtenus à l'aide du petit endosmomètre, en employant chaque fois 100 centimètres cubes de solution contenant 10 grammes de la substance essayée. La superficie du papier parchemin était de 50 centimètres carrés, et la hauteur de la couche liquide qui le recouvrait était de 20 millimètres. Toutes les substances éprouvées, à l'exception de la gomme arabique, sont des cristalloïdes.

Tableau XII. — *Dialyse sur papier parchemin pour une période de 24 heures à la température de 10 à 15°.*

SOLUTIONS A 10 POUR 100.	DIFFUSION		ENDOSMOSE	
	en grammes.	proportionnelle.	en grammes d'eau.	proportionnelle.
Gomme arabique.........	0,029	0,004	5,0	0,263
Glucose (sucre de fécule)..	2,000	0,266	17,0	0,894
Sucre de canne..........	1,607	0,214	15,3	0,805
Sucre de lait............	1,387	0,185	15,0	0,789
Mannite................	2,621	0,349	16,6	0,926
Glycérine...............	3,300	0,440	17,6	0,926
Alcool..................	3,570	0,476	17,6	0,400
Sucre de fécule (2e épreuve).	2,130	0,284	16,8	0,884
Chlorure de sodium.......	7,500	1,000	19,0	1,000

Le même papier a servi pour toutes ces expériences, dans l'ordre même du tableau, la gomme arabique ayant passé la première et le chlorure de sodium en dernier lieu. Après chaque essai, la cloche fut immergée pendant 24 heures dans l'eau, afin de nettoyer le diaphragme avant de l'employer de nouveau. La diffusion du sucre de fécule, opérée vers le commencement et refaite vers la fin de la série d'expériences, a donné des résultats peu différents, ce qui indique une constance remarquable dans l'action du papier parchemin; le premier essai avait donné, en effet, 2 grammes de sucre de fécule diffusé, et le second 2gr,13; et encore le papier était resté pendant une quinzaine entière en contact avec l'eau et les diverses solutions dans l'intervalle des deux expériences en question.

On substitua ensuite au papier parchemin deux disques de calicot entre lesquels on avait étendu une couche de mucus animal provenant de l'estomac d'un cochon; cette

couche avait 2 millimètres d'épaisseur, et les 10 grammes employés couvraient une superficie de 50 centimètres carrés.

Tableau XIII. — *Dialyse sur mucus animal pendant 25 heures de 10 à 15°.*

SOLUTIONS A 10 POUR 100.	DIFFUSION en grammes.	DIFFUSION proportionnelle.	ENDOSMOSE de l'eau en grammes
Gomme arabique.......	0,023	0,004	+29,0
Sucre de fécule.........	1,821	0,360	+ 7,6
Sucre de canne...	1,753	0,347	+ 4,6
Sucre de lait...........	1,328	0,262	+ 7,1
Mannite...............	1,895	0,375	+ 5,0
Alcool	2,900	0,573	+ 7,2
Sucre de fécule..	1,765	0,349	+ 7,0
Glycérine.............	2,554	0,505	+ 7,5
Chlorure de sodium. ...	5,054	1,000	— 0,2

Les rapports de diffusibilité des diverses substances éprouvées présentent une grande analogie dans les deux sortes d'essais, et ne s'éloignent pas non plus de ceux qu'on avait observés pour la diffusion des mêmes substances dans l'eau pure. On ne peut donc pas dire que l'intervention du diaphragme colloïdal ait guère entravé la diffusion d'aucun de ces corps, sauf pourtant pour le colloïde la gomme.

Nous avons soumis à la dialyse au travers du papier parchemin une autre série de substances cristalloïdes et colloïdes en comparaison avec le chlorure de sodium, qui peut servir de repère.

On employa cette fois la plus grande cloche endosmométrique, et le papier parchemin fut renouvelé pour chaque substance.

Les dissolutions contenaient 2 grammes de matière

sèche ; l'épaisseur de la couche liquide sur le dialyseur était de 10 millimètres, et la surface du diaphragme de 1 décimètre carré.

Tableau XIV. — *Dialyse au papier parchemin pendant 24 heures à 12°.*

SOLUTIONS A 2 POUR 100.	DIFFUSION	
	en grammes.	proportionnelle.
Chlorure de sodium	1,657	1,000
Acide picrique	1,690	1,020
Ammoniaque	1,404	0,847
Théine	1,166	0,703
Salicine	0.835	0,503
Sucre de canne	0,783	0,472
Amygdaline	0,517	0,311
Extrait de quercitron	0,305	0,184
Extrait de campêche	0,280	0,168
Cachou	0,265	0,159
Extrait de cochenille	0,086	0,051
Acide gallotannique	0,050	0,030
Extrait de tournesol	0,033	0,019
Caramel épuré	0,009	0,005

L'acide picrique et la théine ont été employés en dissolution à 1 pour 100, et les résultats ont été doublés. Les principes cristallisables, théine, salicine et amygdaline, semblent beaucoup plus diffusibles que l'acide gallotannique et que la gomme, comme on l'avait déjà remarqué. Cette inégalité dans la diffusion de ces corps est donc propre à faciliter la séparation des principes végétaux au moyen de la dialyse.

IV. — Préparation des substances colloides par la dialyse.

Un grand nombre de substances colloïdes peuvent être avantageusement purifiées au moyen du dialyseur. Les cristalloïdes qui les accompagnent sont éliminés, et les colloïdes restent purs. Il est même rare qu'on puisse séparer par d'autres moyens connus les colloïdes solubles, et la dialyse est évidemment le véritable procédé à employer pour obtenir ce genre de substances libres de tout cristalloïde.

Acide silicique soluble.

On obtient une solution de silice en versant du silicate de soude dans un grand excès d'acide chlorhydrique étendu. Seulement la liqueur renferme toujours du chlorure de sodium, qui, lorsqu'on chauffe le mélange, détermine la coagulation de la silice et en modifie d'ailleurs les propriétés.

Or ce même liquide, placé pendant 24 heures sur un dialyseur de papier parchemin et à la profondeur habituelle de 10 millimètres, a perdu dans cet espace de temps 5 pour 100 de son acide silicique et 86 pour 100 de son acide chlorhydrique. Après 4 jours de dialyse, la liqueur n'était plus troublée par le nitrate d'argent; tous les chlorures étaient éliminés sans autre perte de silice.

Une autre expérience fut faite avec 112 grammes de silicate de soude mêlés à $67^{gr},2$ d'acide chlorhydrique anhydre et 1000 centimètres cubes d'eau; le mélange fut placé dans un dialyseur à tambour de 25 centimètres de diamètre. Après 4 jours, le volume du liquide avait augmenté sous l'action de l'endosmose, et occupait 1235 centimètres cubes, les substances colloïdes étant en général fortement endosmiques (1). La dissolution ne donnait alors aucun précipité par le nitrate d'argent, et contenait $60^{gr},5$ de silice;

(1) Osmotiques.

6^{gr},7 de cette substance avaient été perdus, et la solution en conservait donc 4,9 pour 100. La solution pure d'acide silicique ainsi obtenue peut être évaporée dans une fiole, et notablement concentrée sans altération; mais si on la chauffe dans un vase ouvert, il se forme sur les bords du liquide un anneau de silice insoluble qui détermine bientôt la coagulation du tout.

La solution pure d'acide silicique hydraté est limpide et incolore, et n'a aucune viscosité, même concentrée jusqu'à contenir 14 pour 100 d'acide. Plus la dialyse en a été prolongée, plus la liqueur est pure, et plus elle est stable; mais il n'est pas facile cependant de la conserver au delà de quelques jours, à moins qu'elle ne soit considérablement étendue.

Elle devient bientôt légèrement opaline, et après un certain temps elle se coagule tout entière et assez rapidement, formant alors une gelée ferme, transparente et incolore ou légèrement opaline, mais désormais insoluble dans l'eau.

Au bout de quelques jours, cette gelée se contracte, même dans un vase clos, et laisse dégager de l'eau pure. L'acide silicique est coagulé en quelques minutes par une solution contenant $\frac{1}{10000}$ d'un carbonate alcalin ou terreux; mais l'ammoniaque caustique ainsi que les sels neutres ou acides sont sans action sur lui.

L'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide acétique ne coagulent pas la silice; mais quelques bulles d'acide carbonique qu'on fait passer au travers de la solution, déterminent cet effet après un certain laps de temps.

L'alcool et le sucre, même en grande quantité, n'agissent pas comme précipitants; mais ils ne préservent pas non plus la silice contre l'action des carbonates alcalins, ni contre la coagulation spontanée, qui se produit à la longue.

L'acide chlorhydrique augmente la stabilité de la dissolution; une faible addition de potasse caustique ou de soude a la même influence.

Le calcaire solide précipite la silice pure à sa surface, sans en être pénétré, probablement en vertu de l'action coagulante des sels de chaux solubles. Le précipité forme alors une sorte de vernis sujet à s'écailler en séchant. La solution d'acide silicique hydraté a une réaction acide quelque peu plus marquée que l'acide carbonique. Elle paraît être décidément insipide (comme la plupart des colloïdes), bien qu'elle produise cependant, après quelques instants, dans la bouche une sensation désagréable et persistante, due probablement à la précipitation.

L'acide silicique hydraté soluble, desséché à 15° sous le récipient de la machine pneumatique, laisse une masse vitreuse, transparente et très-brillante, qui n'est plus soluble dans l'eau. Ce produit, laissé 2 jours au-dessus de l'acide sulfurique, retient encore 21,99 pour 100 d'eau.

La solution colloïdale d'acide silicique est précipitée par certains colloïdes solubles, tels que la gélatine, l'alumine et le peroxyde de fer; mais elle ne l'est point par la gomme ni par le caramel.

Comme l'acide silicique hydraté, une fois coagulé, n'est plus dissous, ni par l'eau, ni par les acides, il faut admettre l'existence de deux modifications isomériques (1) de cet acide, qu'on pourrait nommer l'*acide silicique hydraté soluble* et l'*acide silicique hydraté insoluble*, et qui sont la forme fluide et la forme pecteuse de ce colloïde.

Le silicate de soude soluble ordinaire n'est pas un colloïde; il se diffuse au travers d'un diaphragme presque aussi facilement que le sulfate de soude. On connaît plusieurs silicates de soude hydratés cristallisables (Fritzche). L'acide silicique amorphe obtenu en séchant et calcinant l'acide en gelée, et l'acide vitreux qui résulte de la fusion ignée, ont l'un et l'autre une pesanteur spécifique de 2,2,

---

(1) Allotropiques.

suivant H. Rose (1), et semblent être une même substance colloïdale, tandis que le poids spécifique de l'acide silicique cristallisé (cristal de roche, quartz) est d'environ 2,6.

L'acide silicique soluble forme une classe de composés particuliers, colloïdes comme lui-même, et qui diffèrent complétement des silicates ordinaires.

Ces nouveaux composés sont intéressants, parce qu'ils présentent une certaine analogie avec les corps organiques et de plus parce qu'ils accusent l'existence d'un acide dont le poids atomique est plus grand que celui de l'acide silicique ordinaire.

Comme l'acide gallotannique, l'acide gommique et les autres acides colloïdes, la silice se combine avec la gélatine, le dernier de ces corps possédant des propriétés basiques. Le *silicate de gélatine* se présente sous la forme d'un précipité floconneux d'un blanc mat lorsque la solution de silice est ajoutée peu à peu dans un excès de dissolution de gélatine. Ce précipité est insoluble dans l'eau, et n'est pas altéré par des lavages. Le silicate de gélatine, préparé comme il vient d'être dit, contient 100 de silice pour environ 92 de gélatine. Cette proportion de gélatine est plus forte que dans le gallotannate, ce qui indique pour l'acide silicique soluble un équivalent plus élevé que celui de l'acide gallotannique. A l'état humide, la gélatine, ainsi combinée, demeure imputrescible.

La réaction acide de 100 parties de silice soluble est neutralisée par 1,85 de potasse et par une proportion équivalente de soude ou d'ammoniaque. Les *colli*-silicates ou *co*-silicates produits sont solubles et plus stables que l'acide silicique liquide; mais ils sont coagulés après quelques minutes par l'acide carbonique et par les carbonates alcalins. Le cosilicate de potasse, desséché dans le vide, donne naissance à une pellicule transparente de matière hydratée,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 163.

non décomposable par l'eau, et qui n'est dissoute que dans 10000 parties d'eau.

Le silicate de soude, que Forchammer prépare en faisant bouillir avec du carbonate de soude de la silice récemment précipitée et en recueillant le précipité qui se forme par le refoidissement, contient 2,74 pour 100 de soude; sa formule est $Na + 36 Si O^2$ (Gmelin). C'est probablement un cosilicate de soude à l'état pecteux.

La silice soluble forme dans l'eau de chaux un précipité gélatineux contenant 6 pour 100 et au delà de base. Ce sel, non plus que les autres cosilicates terreux insolubles, ne paraît pas pouvoir être obtenu facilement en combinaison définie. Il abandonne aux eaux de lavage un silicate plus basique.

La composition de ces sels ainsi que celle du cosilicate de gélatine varie suivant le mode de préparation employé. Lorsqu'on verse une dissolution de gélatine dans un excès de silice, le cosilicate qui se forme donne à l'analyse 100 de silice pour 56 de gélatine, soit un peu plus que la moitié de la gélatine qui se combine lorsqu'on opère inversement.

On sait que le gallotannate de gélatine présente les mêmes variations de composition.

La gélatine qu'on a employée pour toutes les expériences qui précèdent était de la colle de poisson, épurée d'abord par dissolution dans l'acide chlorhydrique, et ensuite par la dialyse. Comme dans cette dernière opération les acides sont entraînés par la diffusion, il reste sur le dialyseur une gelée parfaitement dépouillée des matières salines (qui se montent à 0,4 pour 100 dans l'ichthyocolle), et qui n'est plus sujette à se putréfier.

L'acide cosilicique précipite également l'acide albuminique et la caséine pure.

Alumine soluble. — On doit à Walter Crum cette inté-

ressante découverte que l'alumine peut être tenue en dissolution dans l'eau seule sans l'intervention d'aucun acide ; mais il paraît exister deux formes d'alumine soluble, l'alumine et la métalumine. Ce dernier corps est celui que M. Crum a reconnu.

Une dissolution de chlorure neutre d'aluminium ($Al^2 Cl^3$) soumise à la dialyse se diffuse sans aucune décomposition ; mais si l'on a préalablement dissous dans le chlorure un excès d'alumine hydratée, le chlorure seul est éliminé peu à peu par la diffusion, et l'alumine hydratée, ne retenant que peu ou point d'acide, reste seule et à l'état soluble.

Une dissolution d'alumine dans le chlorure d'aluminium composée de 52 d'alumine pour 48 d'acide chlorhydrique contenait, après 6 jours de dialyse, 66,5 pour 100 d'alumine ; après 11 jours la proportion s'élevait à 76,5 pour 100 et monta à 92,4 pour 100 au bout de 17 jours ; enfin après 25 jours l'alumine paraissait être aussi complétement que possible débarrassée de l'acide chlorhydrique dont une solution acide de nitrate d'argent ne put déceler que des traces.

Mais dans cette expérience il arrive souvent que l'alumine se coagule sur le dialyseur avant que l'acide chlorhydrique soit complétement éliminé.

L'acétate d'alumine avec excès d'alumine donna des résultats semblables. La solution resta liquide sur le dialyseur pendant 21 jours, et lorsqu'elle vint à se coaguler, on trouva qu'elle ne contenait plus que 3,4 pour 100 d'acide acétique, c'est-à-dire 1 équivalent d'acide contre 28,2 équivalents d'alumine.

L'alumine soluble est l'une des substances les plus instables, circonstance qui justifie pleinement la difficulté qu'on éprouve à l'obtenir à l'état de pureté. Elle est coagulée par le sulfate de potasse employé en proportion extrêmement faible, pour ainsi dire à peine appréciable ; elle l'est aussi, je crois, par tous les sels et même par l'ammoniaque.

Une dissolution contenant de 2 à 3 pour 100 d'alumine fut coagulée par quelques gouttes d'eau de puits et ne pouvait d'ailleurs être transvasée d'un verre dans un autre sans se prendre en gelée, à moins que les verres n'eussent été lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Les acides en petites proportions la précipitent également, mais le précipité se redissout dans un excès d'acide. Les colloïdes, la gomme et le caramel agissent aussi comme précipitants sur cette substance.

L'alumine sous cette forme est un mordant et possède d'ailleurs toutes les propriétés de la base des aluns ordinaires; une dissolution d'alumine à 0,5 pour 100 ne se coagule pas par l'ébullition, mais elle se prend instantanément si on la concentre de moitié.

Placée sur un papier rouge de tournesol, elle se coagule, et il se forme autour de la goutte liquide un anneau bleuâtre décelant une action faiblement alcaline. Elle n'est précipitée ni par l'alcool ni par le sucre; cependant, quelque diluée qu'elle soit, une dissolution d'alumine pure ne peut jamais être conservée liquide au delà de quelques jours.

Ainsi donc le colloïde alumine peut, comme l'acide silicique hydraté, exister à deux états, l'état fluide et l'état pecteux; autrement, il possède la forme soluble et la forme insoluble, cette dernière étant celle de l'alumine en gelée précipitée par les bases.

Il est évident que l'action extraordinaire des sels sur l'alumine hydratée doit, dans beaucoup de cas, empêcher cette substance de se montrer dans sa modification soluble lorsqu'on la met en liberté par l'intervention d'une base.

L'alumine colloïdale a, je crois, un poids atomique élevé comme l'acide cosilicique. Le chlorure d'aluminium avec excès d'alumine dont il est précédemment question doit être, en tout ou en partie, un chlorhydrate colloïdal contenant l'alumine avec son fort équivalent colloïdal; il représenterait alors une combinaison exactement neutre. Les

sursels basiques solubles de fer, d'étain, etc., sont aussi tous colloïdaux et ont sans doute une composition semblable. D'ailleurs ces sels sont eux-mêmes lentement décomposés par la dialyse, abandonnant l'acide cristalloïde qui s'élimine et laisse l'oxyde colloïdal en liberté.

Métalumine soluble. — M. Crum a observé le premier une curieuse réaction de l'acide acétique sur l'alumine, qui n'a jamais été bien expliquée. Lorsqu'on traite le sulfate d'alumine par de l'acétate de plomb ou de baryte, il se produit un biacétate d'alumine avec 1 équivalent d'acide acétique libre, le triacétate neutre d'alumine ne paraissant pas exister. Or, si l'on garde la dissolution pendant plusieurs jours dans un vase clos et à la température de l'eau bouillante, on observe que presque tout l'acide acétique se sépare à l'état libre sans donner lieu à aucun précipité d'alumine.

M. Crum évapora cet acide libre, au moins la plus grande partie, et obtint ainsi son alumine soluble. On est arrivé au même résultat en dialysant une dissolution d'acétate d'alumine modifiée par la chaleur. En 3 jours la proportion d'acide acétique était réduite à 11 pour 100, ce qui fait 1 équivalent d'acide pour 8 équivalents d'alumine; en 6 jours il n'y avait plus que 7,17 pour 100 d'acide, et en 13 jours seulement 2,8 pour 100, soit 1 équivalent pour 33 équivalents d'alumine. L'alumine est alors dans un état isomérique et ne présente plus les propriétés d'un mordant; elle est précipitable sous la forme d'une gelée insoluble dans un excès d'acide.

La métalumine ressemble à l'alumine en ce qu'elle est coagulée par de faibles proportions d'acides, de bases et de la plupart des sels. M. Crum a observé cependant que la dissolution de métalumine demande, pour être précipitée, des quantités d'acétate, de nitrates ou de chlorures plus fortes que de sulfates. La dissolution de métalumine est,

d'après mes propres observations, insipide et complétement indifférente aux papiers réactifs.

Ainsi que l'alumine, le colloïde dont nous nous occupons offre d'ailleurs l'état fluide et l'état pecteux que nous distinguerons comme métalumine soluble liquide et métalumine gélatineuse insoluble.

Peroxyde de fer soluble. — On peut obtenir une dissolution de peroxyde de fer hydraté par un procédé exactement semblable à celui qu'on a employé pour l'alumine, et qui consiste à saturer une solution de perchlorure de fer en y ajoutant par intervalles de petites quantités de peroxyde de fer hydraté, ou bien encore en y ajoutant graduellement du carbonate d'ammoniaque tant que le précipité formé se redissout par l'agitation. Cette dissolution rouge de fer a été récemment étudiée avec beaucoup de soin par M. Ordway (*Silaman's Journal*, 3e série, XXXIX, 197); par M. Béchamp (*Annales de Chimie*, 3e série, t. LVII, p. 293), et par M. Scheurer-Kestner (*Ibid.*, t. LV, 330).

On a remarqué que la dissolution de peroxyde de fer hydraté dans le chlorure de fer s'accomplit graduellement et avec le secours du temps. La proportion d'oxyde absorbé augmente avec le temps et peut arriver jusqu'à 18 équivalents dans un espace de six mois. Cette lenteur d'action est un caractère qui distingue hautement les colloïdes.

Les acides monobasiques seulement, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, peuvent être employés pour cette préparation, l'acide sulfurique et les autres acides polybasiques donnant naissance à des sous-sels insolubles avec un excès d'oxyde de fer ou de tout autre oxyde du genre alumineux.

La liqueur rouge obtenue comme nous venons de dire est déjà du chlorhydrate de peroxyde de fer à l'état colloïdal, mais il faut encore le dialyser pendant un certain temps.

L'extrême inégalité de diffusibilité des constituants est pour ce produit une cause d'instabilité.

On a opéré d'abord sur du perchlorure de fer contenant 5 ou 6 équivalents de peroxyde en dissolution. Les matières solides dissoutes formaient de 4 à 5 pour 100 du liquide total. Cette liqueur fut placée dans le dialyseur de manière à recouvrir le diaphragme à l'épaisseur habituelle de 12 millimètres environ, et bientôt on put vérifier que l'acide chlorhydrique s'éliminait en n'entraînant qu'une faible proportion de fer. Au bout de huit jours la liqueur d'un rouge foncé contenue dans le dialyseur contenait 97,6 pour 100 de peroxyde de fer et 2,4 pour 100 d'acide chlorhydrique. En 19 jours la proportion d'acide était réduite à 1,5 pour 100, ce qui représente 1 équivalent d'acide pour 30,3 équivalents de peroxyde de fer.

La solution fut alors versée dans un flacon où elle se maintint liquide pendant 20 jours, puis se coagula spontanément.

On sait que le peracétate de fer préparé par double décomposition ne dissout pas le peroxyde de fer; ce sel peut cependant servir à préparer l'oxyde soluble en vertu de la propriété qu'il présente de se décomposer en majeure partie pour la diffusion sur le dialyseur.

Une certaine quantité de peracétate de fer expérimenté à cet effet avait bien au bout de 18 jours perdu à peu près la moitié de son fer, mais il restait sur le dialyseur un liquide rouge contenant 94 parties de peroxyde de fer pour 6 parties seulement d'acide acétique.

De l'eau contenant 1 pour 100 de peroxyde de fer hydraté en dissolution présente la couleur rouge sombre du sang veineux. Cette solution peut être concentrée par l'ébullition jusqu'à une certaine limite à laquelle elle se coagule. Elle est encore coagulée à froid par une trace d'acide sulfurique, d'un alcali, d'un carbonate alcalin, d'un sulfate et en général d'un sel neutre, mais elle ne l'est point par l'acide

chlorhydrique, l'acide nitrique, ni l'acide acétique, non plus que par l'alcool ou le sucre. Le coagulum se présente sous la forme d'une gelée d'un rouge foncé, ressemblant à un caillot de sang, mais plus transparente. Ainsi la coagulation de ce colloïde rappelle singulièrement celle du sang, tant à cause des faibles influences qui suffisent pour la déterminer que par l'apparence extérieure du produit.

Le coagulum, qu'il soit déterminé par un réactif ou qu'il soit produit spontanément et avec le temps, n'est plus redissous par l'eau ni à chaud ni à froid ; mais il cède facilement aux acides étendus.

En fait, c'est le peroxyde de fer hydraté ordinaire. Nous trouvons donc ici les deux états soluble et insoluble pour la même substance colloïdale.

Il est fort probable que l'hématite minérale en concrétions mamelonnées appartient au système colloïdal.

Métaperoxyde de fer soluble. — Le peroxyde de fer soluble de M. Péan de Saint-Gilles (1) paraît être le similaire de la métalumine. On l'a obtenu aussi par l'action prolongée de la chaleur sur une dissolution d'acétate pur. Les propriétés caractéristiques de cette matière qui en indiquent la nature isomérique, sont sa couleur rouge-orangé et l'apparence opaline de ses dissolutions. Le métaperoxyde de fer est entièrement précipité par une trace d'acide sulfurique ou d'un sel alcalin. Le précipité, d'un rouge ocreux, est insoluble à froid dans les acides même concentrés. La solubilité du métaperoxyde de fer dans l'eau paraît être encore plus incertaine, si possible, que celle de l'alumine colloïdale. Il est probable qu'on obtiendrait ce corps en faisant diffuser l'excès d'acide acétique contenu dans de l'acétate de fer dédoublé, plus sûrement que par l'évaporation ; car il paraît que la dissolution est coagulée par la chaleur bien avant que la totalité de l'acide acétique soit éliminée.

(1) *Comptes rendus*, p. 568 (1855).

Ferrocyanure de cuivre. — La plupart des ferrocyanures sont à l'état de précipités cristallins, mais celui dont il s'agit, de même que les variétés différentes de bleu de Prusse, paraissent être rigoureusement de véritables colloïdes.

On peut expliquer par là certaines anomalies depuis longtemps observées dans les propriétés de ces composés.

Le ferrocyanure de cuivre obtenu par la réaction du ferrocyanure de potassium sur le sulfate de cuivre se présente sous la forme d'un précipité gélatineux d'un rouge brun qui retient une certaine proportion de sel de potasse.

On l'obtient plus pur, ainsi que les autres ferrocyanures insolubles, en employant l'acide ferrocyanique comme précipitant. Le ferrocyanure de cuivre est alors d'une couleur plus foncée et plus fortement coagulé.

On sait que ce produit forme une gelée transparente et presque incolore, lorsqu'on le précipite dans des solutions concentrées. Il se colore par une addition d'eau, conséquence d'une hydratation subséquente, ayant cela de commun du reste avec tous les sels cristalloïdes de cuivre.

Le ferrocyanure de cuivre obtenu par précipitation ne subit aucune perte par le lavage et ne montre aucun indice de solubilité. Mais on a remarqué que si l'on opère avec des réactifs toujours dissous dans non moins que 2000 ou 3000 fois leur poids d'eau, on obtient une liqueur d'un rouge vineux sans qu'il se forme aucun précipité. C'est alors le colloïde qui s'est produit sous sa forme soluble.

Si l'on soumet cette dissolution rouge à la dialyse, le sel de potasse se diffuse et la totalité du ferrocyanure de cuivre reste dans la liqueur. Le précipité de ferrocyanure de cuivre n'est pas soluble dans l'acide oxalique ni dans l'oxalate de potasse, mais il se dissout franchement dans environ $\frac{1}{4}$ de son poids d'oxalate neutre d'ammoniaque. Il faut avoir soin de le laver préalablement pour bien réussir.

Une dissolution de ferrocyanure de cuivre contenant de

3 à 4 pour 100 de cette substance offre une couleur d'un rouge brun foncé, d'une teinte intermédiaire entre l'acétate et le méconate de fer. Elle est transparente, mais présente une certaine opacité lorsqu'on la regarde par réflexion. Cette particularité a été également remarquée par M. Péan de Saint-Gilles pour son métaperoxyde de fer.

A la dialyse, l'oxalate d'ammoniaque contenu dans la dissolution rouge s'élimine graduellement; on en a retrouvé 30,6 pour 100 dans les liquides diffusés et incolores des premières 24 heures; 31 pour 100 dans ceux des 3 jours suivants, et 18,2 pour 100 dans ceux des 7 jours suivants, soit en tout 79,8 pour 100 ou les $\frac{4}{5}$ de la totalité d'oxalate employé. Une faible portion du sel ammoniacal est énergiquement retenue, comme on doit s'y attendre avec un ferrocyanure. Bien que les liquides diffusés semblent incolores, on y a trouvé un peu d'oxyde de cuivre, $0^{gr},41$ (dont 0,022 avaient passé dans les premières 22 heures), pour 2 grammes de ferrocyanure de cuivre soumis à l'expérience.

Le ferrocyanure de cuivre, avant comme après la dialyse, peut être chauffé sans altération, mais les réactifs le coagulent avec une facilité extrême. Il suffit d'une légère addition d'acide nitrique, chlorhydrique ou sulfurique à froid, et d'acide oxalique ou tartrique sous l'influence d'une faible chaleur. Il est à remarquer que l'acide acétique ne coagule pas le ferrocyanure de cuivre ni beaucoup d'autres colloïdes. Le sulfate de potasse, le sulfate de cuivre et en général les sels métalliques semblent précipiter la liqueur rouge; l'oxalate d'ammoniaque, quand elle en contient, reste dans la dissolution.

Bleu de Prusse neutre. — Le précipité bleu obtenu par la réaction du ferrocyanure de potassium ou de l'acide ferrocyanique sur le perchlorure de fer est un hydrate volumineux qui forme en séchant une masse gommeuse, justifiant ainsi sa condition de colloïde. Le précipité se dissout

facilement à l'aide d'une douce chaleur dans $\frac{1}{6}$ de son poids d'acide oxalique, formant alors la solution de bleu de Prusse que l'on connaît bien et qui est utilisée comme encre à écrire. Le bleu de Prusse est également soluble dans l'oxalate et dans le bioxalate de potasse. A la dialyse, la dissolution oxalique de bleu de Prusse ne laisse rien échapper de la matière colorante ; mais dès les premières 24 heures 28 pour 100 de l'acide oxalique s'étaient diffusés, entraînant des traces de peroxyde de fer. L'acide oxalique n'abandonne la dissolution que très-lentement et très-incomplétement ; il s'en diffusa 8 pour 100 dans la seconde période de 24 heures; 11 pour 100 dans les 4 jours suivants et 2 pour 100 dans les 6 derniers jours. La dissolution de bleu de Prusse est coagulée par une faible addition de sulfate de zinc, ainsi que des autres sels métalliques, mais les sels alcalins doivent être employés en proportion plus grande.

Ferrocyanure de fer. — Le précipité bleu formé par le ferrocyanure de potassium avec un sel de protoxyde de fer est soluble dans l'acide oxalique et dans le bioxalate de potasse, mais il est insoluble dans les oxalates neutres. La liqueur bleue est tout à fait incapable de traverser le diaphragme dialytique et présente les caractères colloïdaux au même degré que le bleu de Prusse.

Il en est de même du bleu de Prusse basique obtenu par l'oxydation spontanée du précipité de ferrocyanure de protoxyde. Ce dernier serait probablement purifié avec avantage par la dialyse.

Le tartrate ammoniacal de fer, le citrate ammoniacal de fer et autres produits pharmaceutiques similaires, sont des matières essentiellement colloïdales.

Sucrate de cuivre. — Le liquide bleu foncé obtenu par une addition de potasse à un mélange de chlorure de cuivre et de sucre en dissolution doit renfermer un composé colloïdal. Soumis à la dialyse pendant 4 jours, ce liquide de-

vint vert et ne contenait plus ni potassium ni chlore ; il se réduisait en fait à une combinaison d'oxyde de cuivre avec 2 fois son poids de sucre. Le liquide extérieur était incolore et l'hydrogène sulfuré n'y décela aucun indice de cuivre. La dissolution colloïdale de sucrate de cuivre est extrêmement sensible à l'action des réactifs coagulants. Les sels, et en général les acides, y déterminent un précipité vert-bleuâtre ; l'acide acétique même produit cette réaction. Le précipité, ou sucrate gélatineux, bien lavé, se compose d'oxyde de cuivre combiné à environ la moitié de son poids de sucre ; ce serait donc un sous-sucrate. Si l'on chauffe fortement la liqueur verte, on obtient un précipité vert-bleuâtre dans lequel le cuivre n'est que difficilement réduit à l'état de sous-oxyde. Le sous-sucrate de cuivre possède une richesse de coloration considérable et peut être employé pour la peinture.

La dissolution de sucrate de cuivre absorbe l'acide carbonique de l'air avec une grande avidité. Le sucrate de cuivre desséché se présente sous la forme de pellicules d'un vert d'émeraude, qui ne paraissent être ni altérées ni dissoutes par l'alcool froid ou bouillant. Dans l'eau elles abandonnent du sucre en donnant naissance au sous-sucrate de cuivre pecteux.

Sucrate de peroxyde de fer. — Le perchlorure de fer additionné de sucre n'est pas précipité par la potasse, pourvu que la température ne s'élève pas trop. Le composé de sucre et de peroxyde de fer est un colloïde qui reste sur le dialyseur sans rien perdre. Cependant au bout d'un certain temps il abandonne une partie de sucre, et il se forme un sous-sucrate de fer gélatineux. Du sous-sucrate de fer précipité du sucrate soluble par le sulfate de potasse a donné à l'analyse 22 de sucre pour 78 de peroxyde de fer.

Sucrate de peroxyde d'uranium. — On obtient une dissolution analogue en ajoutant de la potasse à un mélange de

sucre et de nitrate ou de chlorure d'uranium et en évitant la chaleur. La liqueur est d'un jaune orangé foncé et la dialyse lui enlève bientôt la totalité de l'acide et de l'alcali. Ce sucrate liquide est d'une grande stabilité, mais il se coagule facilement sous l'action des sels, comme le sucrate de cuivre. Le sous-sucrate d'uranium pecteux ainsi obtenu est facilement soluble dans l'eau pure.

Sucrate de chaux. — La solution de chaux dans le sucre, déjà connue, se prend par la chaleur en une gelée solide. Ce doit être à une haute température une matière essentiellement colloïdale. La solution préparée à froid traverse le dialyseur, mais elle demande plus de temps qu'un cristalloïde bien défini comme le chlorure de sodium.

La solution bleue de tartrate de cuivre dans la potasse caustique renferme un composé colloïdal qui n'a pas encore été bien étudié.

Oxyde de chrome soluble. — Le trichlorure déterminé de chrome est un cristalloïde dont les solutions traversent intégralement le dialyseur. Ce sel peut dissoudre avec le temps une certaine quantité d'oxyde de chrome hydraté récemment précipité et prend alors une couleur verte plus foncée. La solution après 22 jours de dialyse contenait 8 d'acide chlorhydrique pour 92 d'oxyde de chrome ; après 30 jours elle donnait 4,3 d'acide et 95,7 d'oxyde, ou 1 équivalent d'acide pour 10,6 équivalents d'oxyde. Enfin au bout de 38 jours elle se coagula en partie sur le dialyseur ; elle contenait à ce moment 1,5 d'acide pour 98,5 d'oxyde ou 1 équivalent d'acide pour 31,2 équivalents d'oxyde de chrome. Cette dernière solution, qui peut être considérée comme représentant l'oxyde de chrome soluble, est d'une couleur verte foncée et peut être chauffée ou étendue d'eau sans altération. Des traces de sel ou des autres réactifs qui agissent sur les solutions colloïdes, la coagulent avec la même facilité et le coagulum n'est plus redissous par l'eau,

même avec l'aide de la chaleur. Ce doit être l'oxyde vert de chrome hydraté sous sa forme ordinaire. Il est possible qu'on puisse obtenir un oxyde métachromique en chauffant et en dialysant l'acétate, mais je n'en ai pas fait l'expérience.

M. Ordway a réussi à dissoudre un excès d'oxyde hydraté d'uranium et de glucinium dans les chlorures respectifs de ces deux métaux. Il est permis de supposer que ces solutions dialysées eussent contenu les oxydes d'uranium et de glucinium à l'état soluble.

Il résulterait donc de tout ce qui précède que les peroxydes hydratés du type alumine sont, à l'état libre, des matières colloïdales; que chacun de ces hydrates présente deux espèces dont l'alumine et la métalumine sont les types, l'un extrait d'un sel non décomposé et l'autre provenant de l'altération d'un acétate par la chaleur; enfin que chacun de ces deux hydrates peut lui-même affecter deux états, l'état soluble et l'état insoluble ou pecteux.

Cette dernière sorte de dualisme ressort bien des modifications isomériques d'un même peroxyde que nous avons reconnues précédemment. Du reste la propriété de se présenter sous les deux états soluble et insoluble (fluide ou pecteux) n'est pas limité à la silice hydratée ou aux oxydes de forme alumineuse; elle semble s'étendre aux substances colloïdes en général, sinon sans exceptions. La fibrine du sang présente le type de cette propriété.

Le précipité gélatineux de *peroxyde d'étain* est fortement soluble dans le bichlorure du même métal. La solution dialysée laisse diffuser la totalité du chlore et une partie de l'étain. Le peroxyde d'étain, ou acide stannique, reste seul mais non pas à l'état soluble. Il forme sur le dialyseur un gâteau gélatineux demi-transparent qui est entièrement débarrassé de chlore au bout de quelques jours.

On reprit l'essai sur la solution primitive chargée d'un excès d'acide stannique et étendue à différents degrés, mais

le résultat resta toujours le même. Le coagulum produit est insoluble dans l'eau à chaud et à froid et facilement attaqué par les acides étendus. C'est évidemment le peroxyde d'étain ordinaire.

L'*acide métastannique* (*nitric acid peroxyde of tin of Berzelius*) forme un composé solide avec une petite quantité d'acide chlorhydrique.

Ce produit ne se dissout pas dans un excès d'acide, mais il est soluble dans l'eau pure. La dissolution soumise à la dialyse se décompose aisément, laissant une masse gélatineuse demi-transparente d'acide métastannique hydraté pur, insoluble dans l'eau et dans les acides. Ainsi l'acide stannique et l'acide métastannique hydratés ne prennent pas la forme soluble, bien qu'ils soient l'un et l'autre des colloïdes (1).

On a dialysé l'acide titanique précipité, puis dissous dans l'acide chlorhydrique. Ce dernier se diffusa facilement, abandonnant sur le dialyseur l'acide titanique hydraté gélatineux et insoluble. La proportion d'acide titanique qui traversa le diaphragme et se trouva perdue était de $0^{gr},050$ sur $2^{gr},5$. L'acide titanique ressemble donc à l'acide stannique en ce qu'il n'est pas susceptible de prendre la forme colloïdale fluide.

Les protoxydes métalliques ne sont pas solubles dans leurs sels neutres, et par conséquent on ne peut les dialyser dans les mêmes conditions que les peroxydes dont nous nous sommes précédemment occupés. On a cependant remarqué que l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre dissous dans l'ammoniaque peuvent se diffuser entièrement au tra-

---

(1) L'acide stannique soluble a été obtenu depuis avec facilité. En dissolvant le gâteau submentionné dans une dissolution très-faible de potasse, et ensuite dialysant ce mélange au bout de quelques jours, toute la potasse se sépare de l'acide stannique et le dernier reste soluble. L'acide métastannique est obtenu de la même manière. (*Note de l'auteur.*)

vers d'un diaphragme colloïdal et que par conséquent ils ne peuvent être rangés parmi les colloïdes.

Pour cette dernière expérience il convient que l'eau extérieure soit chargée d'ammoniaque.

V. — Dialyse des colloïdes organiques.

Tannin. — Le tannin employé fut extrait de la noix de galle par l'éther suivant le procédé de Pelouze. Une solution de 2 pour 100 de cette substance, couvrant 1 décimètre carré de papier parchemin sur une épaisseur de 10 millimètres, fut soumise à la diffusion à la température de 10° à 13°. Les liquides diffusés pour chaque période successive de 24 heures contenaient 73, 40, 21, 21, 24, et 24 milligrammes de tannin enlevés aux 2 grammes soumis en tout à l'expérience. Il est probable que les premiers nombres comprennent un peu d'acide gallique existant dans la solution et qui, à cause de sa nature cristalloïde, se diffuse rapidement. Les derniers nombres nous font voir que le tannin traverse le papier parchemin environ 200 fois moins vite que le chlorure de sodium dans les mêmes circonstances et dans les mêmes conditions de température et de saturation.

Les liquides diffusés précipitent par la gélatine et contiennent par conséquent le tannin à l'état normal, mais ils renferment probablement en outre quelques produits de décomposition d'une nature cristalloïde.

On peut rapporter à cette faible diffusibilité du tannin la lenteur remarquable avec laquelle cette substance pénètre les cuirs dans les opérations ordinaires du tannage. Le tannin forme des composés d'une grande stabilité avec certains autres colloïdes : tels sont le tannate de gélatine et la combinaison du tannin avec l'albumine qui paraît constituer l'élément primitif du tissu cellulaire des végétaux (Fremy).

Gomme. — Une solution contenant 2 grammes de gomme

arabique soumise à des essais faits dans les mêmes conditions que les expériences que nous venons de décrire pour le tannin a laissé diffuser $0^{gr},013$ par jour. Ainsi la gomme ne traverserait le septum colloïdal qu'avec un pouvoir moitié de celui du tannin et 400 fois moindre que celui du chlorure de sodium. La gomme donne la même quantité de diffusion avec un diaphragme de mucus qu'avec celui de papier parchemin. Si des substances cristalloïdes sont mélangées à la gomme, la diffusion de celle-ci semble se ralentir encore plus et peut même cesser complétement. La séparation des colloïdes et des cristalloïdes par la dialyse se fait par conséquent en général d'une manière plus complète qu'on ne l'aurait déduit des rapports de diffusibilité de ces deux classes de substances. La gomme végétale, que Fremy a démontrée être un gommate de chaux, peut être épuisée par la dialyse, dont nous trouverons encore l'application avantageuse dans d'autres circonstances. On sait que l'acide oxalique ne précipite que très-imparfaitement la chaux combinée à la gomme.

On obtient un meilleur effet en employant pour cette séparation l'acide chlorhydrique et le dialyseur. Il suffit d'ajouter à une solution épaisse de gomme, 4 ou 5 pour 100 d'acide et de dialyser jusqu'à ce que la solution gommeuse ne précipite plus par le nitrate d'argent. Dans un essai fait sur une solution de gomme à 20 pour 100, l'incinération du produit ne donnait plus que $\frac{1}{1000}$ de cendres après 5 jours de diffusion.

L'acide gommique présente une réaction acide sensible à peu près équivalente à celle de l'acide carbonique, et qui est neutralisée par 2,85 de potasse pour 100 d'acide gommique; cette proportion de potasse est fort rapprochée, comme équivalent, de la quantité de chaux existant primitivement dans la gomme (1,72 de chaux ou 3,07 de carbonate de chaux, représentant l'équivalent de 2,89 de potasse). Le gommate de potasse dialysé sans addition d'acide

laisse échapper graduellement l'alcali, probablement à l'état de carbonate, et la gomme reprend de nouveau sa réaction acide. L'acide gommique desséché à 100° n'est plus soluble dans l'eau, mais il se gonfle dans ce liquide comme la gomme adragante.

Nous devons avoir ici la forme pecteuse de l'acide gommique.

Il sera intéressant de rechercher si les gommes naturelles insolubles dans l'eau ne sont pas de la gomme soluble à l'état pecteux plutôt que des variétés isomériques de cette substance; on pourra étudier au même point de vue l'acide métagommique de Fremy, produit par l'action de l'acide sulfurique sur un mucilage. Cet acide métagommique est insoluble dans l'eau, mais Fremy a trouvé qu'il donne naissance, quand on le sature par la chaux ou par un alcali, à une gomme soluble qui ne peut pas être distinguée de la gomme arabique.

L'acide gommique donne avec la gélatine un composé remarquable : lorsqu'on mélange les solutions de ces deux colloïdes, on voit tomber des gouttes huileuses qui forment en se réunissant une gelée presque incolore. Cette gelée est extrêmement fusible; elle se liquéfie à 25° ou par la chaleur de la main.

Le *gommate de gélatine* peut être lavé sans décomposition, mais il se dissout faiblement dans l'eau pure et plus facilement dans une solution de gélatine. Préparé avec un excès d'acide gommique et desséché à 100°, il donne à l'analyse 59 de gélatine pour 100 d'acide gommique. Les gouttes huileuses et la gelée qu'elles produisent contiennent 83,5 pour 100 d'eau. La solution de gélatine n'est pas précipitée par la gomme brute, ni par le gommate de potasse.

Dextrine. — Une solution à 2 pour 100 de dextrine, préparée avec de l'amidon, fut dialysée dans les mêmes conditions que les substances précédentes, sauf qu'on se

servit d'un septum de mucus. Elle donna par 24 heures $0^{gr},034$ de matières diffusées sur 2 grammes employés, 3 fois autant environ que la gomme arabique.

Caramel. — L'examen dialytique de cette matière vient corroborer les Notes communiquées récemment à son sujet par M. Gélis (1), et la fait ranger sans conteste parmi les colloïdes. Le caramel brut, produit en chauffant du sucre de canne de 210 à 220°, abandonne, quand on le place sur un dialyseur, certaines matières colorées intermédiaires (caramelane et caramelène de Gélis), qui se diffusent; la substance qui reste sur le diaphragme retient la majeure partie du carbone; ce résidu, tel que je l'ai obtenu, présente un pouvoir colorant égal à 5 fois celui du caramel brut primitif, poids pour poids. On peut préparer plus rapidement ce corps, le plus soluble de la série du caramel, en le précipitant par l'alcool de ses solutions aqueuses; mais j'ai trouvé qu'il faut répéter la précipitation à quatre reprises, ou du moins jusqu'à ce que le précipité, d'abord pâteux, devienne pulvérulent. La solution à 10 pour 100 de ce caramel épuré est gommeuse, et en se rapprochant elle forme une gelée tremblante, intégralement soluble dans l'eau à chaud ou à froid. Évaporée dans le vide, elle laisse une masse d'un noir brillant, élastique et visqueuse comme une solution épaisse de gomme tant qu'elle conserve une certaine proportion d'humidité. Entièrement desséché à basse température, ce caramel soluble peut être ensuite chauffé jusqu'à 120° sans cesser d'être soluble ; mais si une solution de ce même caramel est évaporée à siccité, directement sur le bain-marie, le résidu obtenu est entièrement insoluble dans l'eau froide ou chaude.

Le caramel soluble et le caramel insoluble ont la même

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 352.

composition, et offrent un nouvel exemple de la double forme des colloïdes. La proportion de carbone dans le caramel fluide n'est pas moindre que 54,59 pour 100. Ce corps se rapproche donc plus de la formule $C^{24}H^{13}O^{13}$ (qui comporte 55,17 pour 100 de carbone), que de toute autre formule dans laquelle on admette que l'oxygène et l'hydrogène existent dans la proportion nécessaire pour former de l'eau. L'analyse que Gélis a donnée de sa caraméline accuse pour cette substance une proportion de carbone qui ne dépasse pas 51,33 pour 100, et qui ne s'applique en rien au composé dont nous nous occupons.

Le caramel fluide est parfaitement insipide, et paraît être neutre. Il montre cette même sensibilité excessive à l'action des réactifs cristalloïdes que nous avons déjà reconnus pour l'acide silicique et l'alumine fluides. Il est précipité de sa dissolution ou coagulé par de simples traces de tout acide minéral, par les sulfates alcalins, par le chlorure de sodium et beaucoup d'autres sels, ainsi que par l'alcool.

Le précipité ainsi formé est pulvérulent, d'un noir brun, insoluble dans l'eau à chaud comme à froid. La présence du sucre ou des substances brunes intermédiaires neutralise d'une manière singulière l'action des cristalloïdes sur la solution de caramel, ce qui nous explique comment les propriétés en question n'ont pu être observées dans le caramel brut.

Ce colloïde paraît être encore précipité par certaines substances de sa propre famille, comme le peroxyde de fer.

Le caramel pecteux peut facilement recouvrer sa solubilité. Si on le traite par la potasse étendue, il gonfle, devient gélatineux et se dissout par l'application de la chaleur. Si l'on dialyse la liqueur, la proportion de potasse se réduit assez promptement à 9 pour 100, constituant un composé neutre.

Enfin, en ajoutant alors un excès d'acide acétique, on

détermine l'élimination complète de la potasse, et il ne reste plus sur le dialyseur que le caramel soluble pur. L'acide carbonique même peut produire ce résultat.

La grande lenteur de diffusion assignée au caramel dans les premiers tableaux doit être rapportée à la substance que nous venons de décrire ; les matières brunes intermédiaires qui l'accompagnent dans le caramel brut sont considérablement plus diffusibles, bien qu'elles le soient cependant beaucoup moins qu'aucune variété de sucre cristallisable ou incristallisable. Quand on dialyse des mélasses de canne, la plus grande partie des matières colorantes reste sur le dialyseur. Sur le papier parchemin, le caramel fluide paraît moins diffusible que la gomme ; sur une solution de 2 grammes, le premier ne laissera passer en 24 heures que 9 milligrammes, tandis que la gomme en avait donné 13. Ainsi l'on peut classer approximativement le caramel comme 600 fois moins diffusible par dialyse que le chlorure de sodium, et 200 fois moins que le sucre. C'est pourquoi des liquides colorés par le caramel, comme le porter ou le café, dialysés pendant un jour, ne laissent échapper que fort peu de la matière colorante.

Avant de passer à un autre sujet, nous devons faire remarquer l'analogie que le caramel sous la forme insoluble présente avec la *houille*. La caramélisation pourrait bien être le premier degré de la formation charbonneuse, le début d'une transformation colloïdale qui doit se compléter dans la longue période des époques géologiques.

Albumine. — La purification de l'albumine s'effectue avantageusement par la dialyse. Pour cela, on mélange intimement de l'acide acétique à une solution d'albumine des œufs, que l'on place dans l'appareil. Les sels terreux et alcalins sont rapidement éliminés, et en 3 ou 4 jours l'albumine peut être brûlée sans laisser aucune trace de cendres. Bien que l'acide acétique employé dans cette expé-

rience semble être entièrement diffusé, cependant l'albumine ainsi préparée présente une faible réaction acide. Elle coagule le lait sous l'influence de la chaleur. Elle retient d'ailleurs le soufre de composition. Le passage au travers du papier parchemin de l'albumine pure, préparée par le procédé de M. Wurtz, est tellement lent, qu'il faut plusieurs jours pour qu'on puisse observer un résultat sensible.

C'est ainsi qu'une solution de 2 grammes d'albumine dans 50 grammes d'eau n'a laissé passer en 11 jours que 52 milligrammes de matière, ce qui suppose 5 milligrammes par jour. L'albumine serait donc 2 fois $\frac{1}{2}$ moins diffusible par dialyse que la gomme, et 1000 fois moins que le chlorure de sodium.

L'intervention d'un alcali combiné à l'albumine ne le rend pas plus apte à traverser le diaphragme colloïdal. On essaya d'ajouter 5 centigrammes d'hydrate de soude à $\frac{1}{2}$ gramme d'albumine acide pure, dissoute dans 50 grammes d'eau ; puis le tout fut dialysé. On ne put retrouver aucun indice d'albumine dans les liquides diffusés après plusieurs jours, mais ils donnèrent à l'analyse 69 milligrammes de carbonate de soude, équivalant à 53 milligrammes d'hydrate de soude, c'est-à-dire à la totalité de la soude primitivement ajoutée à l'albumine. Il est possible que la séparation de la soude ait été favorisée par la présence de l'acide carbonique dans l'eau ; mais le fait d'une séparation complète de l'alcali et de l'albumine par la diffusion au travers d'une légère cloison colloïdale est certainement très-remarquable. L'hydrate de potasse, essayé, abandonna l'albumine de la même manière.

La solution d'*émulsine* est précipitée par l'acide albuminique et par l'acide gommique, mais elle ne l'est, ni par l'albumine non épurée, ni par la gomme arabique. Le précipité formé est blanc, opaque, pulvérulent et non gélatineux. Il est soluble dans l'acide acétique. Une couche

mince d'albumine pure, coagulée par la chaleur, intercepte complétement la diffusion de l'albumine liquide des œufs. 40 grammes d'une dilution d'albumine des œufs, représentant 5gr,6 d'albumine sèche, furent placés sur le dialyseur de la petite cloche; le diaphragme était composé de deux disques de calicot bien imprégnés d'albumine coagulée à la vapeur, comme dans l'endosmomètre albuminé (1). Après 12 jours, le volume du liquide dans l'appareil s'était augmenté par l'endosmose et mesurait 117 grammes, et les matières diffusées au travers du dialyseur se montaient à 243 milligrammes, soit 4,34 pour 100 de l'albumine sèche soumise à l'expérience. Ces matières, du reste, se composaient principalement de sels et d'un peu de matière organique, mais aucune partie n'en était coagulée par la chaleur.

L'empois d'amidon, non plus que la gélatine animale dissoute dans l'eau, ni l'extrait de viande, ne paraissent se diffuser d'une manière sensible au travers d'un septum colloïdal, bien que celui-ci soit traversé rapidement par les sels et autres substances cristallisables mélangées aux premières et qui peuvent ainsi en être séparées.

VI. — Séparation de l'acide arsénieux des liquides colloïdaux.

La dialyse peut être utilement appliquée à la séparation de l'acide arsénieux et des sels métalliques, des solutions organiques, dans les recherches médico-légales. Cette méthode a d'ailleurs l'avantage de ne point introduire de sels minéraux ni de réactifs chimiques d'aucune sorte dans les liquides à éprouver. Les dispositions à prendre sont des plus simples.

Le liquide organique est versé en une couche de 12 millimètres sur un dialyseur formé d'un cercle en gutta-percha

(1) *Philosophical Transactions*, p. 189 (1854).

de 25 à 30 centimètres de diamètre, garni lui-même de papier parchemin (*fig.* 1, page 135). L'appareil est placé alors dans un bassin contenant de l'eau; il faut à peu près 4 fois autant d'eau qu'il y a de liquide sur le diaphragme. Ordinairement l'eau du bassin n'est pas colorée dans les premières 24 heures, et si après ce temps on la concentre par l'évaporation, elle forme une liqueur que l'on peut soumettre à l'action des réactifs propres à déceler les métaux dans leurs dissolutions.

On trouvera alors dans cette liqueur de la moitié aux trois quarts des éléments cristalloïdes et diffusibles contenus primitivement dans le liquide organique.

La plupart des expériences qui suivent ont été faites à l'aide du dialyseur à cloche de 1 décimètre carré (*fig.* 3, page 163). Le volume de liquide soumis à l'essai était de 50 centimètres cubes, qui couvraient par conséquent le diaphragme sur une épaisseur de 5 millimètres. Le volume de l'eau extérieure était de 1 litre ou 20 fois celui de la solution.

1. On essaye d'abord une solution d'acide arsénieux dans l'eau pure, contenant 0,5 pour 100 ou 25 centigrammes d'acide arsénieux. Après 24 heures on enleva le dialyseur, on concentra l'eau du bassin et on la précipita par l'hydrogène sulfuré. Elle donna 30 centigrammes de trisulfure d'arsenic équivalant à 241 milligrammes d'acide arsénieux. Ainsi en 24 heures 95 pour 100 de cet acide avaient passé du dialyseur dans l'eau environnante.

2. On met dans l'appareil de l'eau mêlée de $\frac{1}{4}$ de son volume d'albumine, des œufs fluides et contenant 25 centigrammes ou 0,5 pour 100 d'acide arsénieux. Les liquides diffusés, acidifiés par l'acide chlorhydrique et précipités par l'hydrogène sulfuré, donnèrent 267 milligrammes de trisulfure d'arsenic représentant 214 milligrammes d'acide arsénieux.

3. De l'eau contenant 10 pour 100 de gomme arabique et 1 pour 100 d'acide arsénieux (50 centigrammes) laissa diffuser 406 milligrammes de ce dernier représentés par 505 milligrammes de trisulfure. On retrouva encore de l'acide arsénieux dans le bain renouvelé pour une seconde journée; il ne passa rien de la gomme. Il faut ajouter qu'une solution semblable à 1 pour 100 d'acide arsénieux, sans gomme, laissa diffuser dans le même temps 45 centigrammes, soit 90 pour 100 de l'acide introduit dans la liqueur à essayer.

4. Une solution de 1 pour 100 d'ichthyocolle et de 0,5 pour 100 d'acide arsénieux (25 centigrammes) dissous dans l'eau chaude, se prit en gelée par le refroidissement sur le dialyseur. Les liquides diffusés donnèrent 260 milligrammes de trisulfure d'arsenic équivalant à 209 milligrammes d'acide arsénieux; ils ne contenaient pas du tout de gélatine. L'élimination de l'acide arsénieux paraît avoir été quelque peu retardée par la consistance du magma gélatineux, mais cela doit être attribué plutôt à un empêchement mécanique du mouvement du liquide dans ce milieu épais qu'à une action quelconque de la gelée sur l'intensité de la diffusion.

Dans un autre essai fait dans les mêmes conditions, mais prolongé pendant 4 jours, le trisulfure d'arsenic obtenu pesait 32 centigrammes, ce qui représente 257 milligrammes d'acide arsénieux.

5. On fit coaguler par la chaleur 50 grammes de blanc d'œuf auxquels on avait ajouté 1 centigramme d'acide arsénieux en dissolution. Le produit solide fut coupé en petits morceaux, mêlé avec 50 grammes d'eau et placé sur le dialyseur; après l'intervalle ordinaire de 24 heures, on analysa le bain et l'on y trouva 1 centigramme de trisulfure d'arsenic équivalant à 8 milligrammes d'acide arsénieux.

L'acide employé ne formait ici que $\frac{1}{10000}$ de la masse

soumise à l'expérience; on en a pourtant retrouvé les $\frac{4}{5}$.

6. 100 grammes de lait chargés de $\frac{1}{10000}$ (1 centigramme) d'acide arsénieux et formant une couche de 10 millimètres sur le dialyseur ont laissé diffuser de quoi produire 1 centigramme de trisulfure, valant 8 milligrammes d'acide arsénieux. Le liquide du bain était incolore et ne décelait aucune trace de caséine, mais il contenait, comme cela devait être, les sels et le sucre du lait.

7. On reprit cette dernière expérience en employant pour diaphragme du papier à écrire collé dont on garnit la même cloche. Le résultat fut marqué par un léger accroissement dans la quantité de l'acide arsénieux retrouvé.

On peut conclure de tout ce qui précède que l'acide arsénieux séparé par la dialyse de la gomme, de la gélatine, de l'albumine fluide ou coagulée et de la caséine, est obtenu en dissolution dans une liqueur apte à subir l'action des réactifs.

8. Un demi-litre de porter fortement coloré, auquel on avait ajouté 5 centigrammes d'acide arsénieux ($\frac{1}{10000}$), fut placé dans un dialyseur à tambour de 20 centimètres de diamètre et le tout fut mis à flotter dans un bassin de faïence contenant 2 à 3 litres d'eau. Au bout de 24 heures le bain avait pris une légère teinte jaune. Concentré et précipité par l'hydrogène sulfuré, il rendit plus de la moitié de l'acide arsénieux employé et qu'il contenait dans un état tout à fait propice à l'examen analytique.

9. Un essai semblable fut opéré avec 200 grammes de sang défibriné, chargé de $\frac{1}{4000}$ (5 centigrammes) d'acide arsénieux et placé dans un dialyseur semblable pendant 24 heures. L'acide arsénieux diffusé fut reconnu avec la même facilité et parut être en aussi grande proportion.

10. On découpa en petits morceaux des intestins d'ani-

maux auxquels on joignit la proportion ordinaire d'acide arsénieux, puis on les mit à macérer pendant 24 heures dans de l'eau à 32° centigrades. Le tout fut ensuite jeté pour le même temps sur le dialyseur. L'acide arsénieux se diffusa et s'isola assez des matières colloïdales pour que l'action des réactifs ne fût nullement gênée. Il est tout à fait inutile de faire macérer des intestins à une température élevée; cela aurait au contraire pour résultat de ralentir la diffusion ultérieure de l'acide arsénieux.

Du tartrate double de potasse et d'antimoine, ajouté dans la proportion de $\frac{1}{10000}$ à du sang défibriné et à du lait, en fut séparé par la dialyse d'une manière aussi nette que l'acide arsénieux. La *strychnine* a aussi été séparée des fluides organiques de la même manière; on avait ajouté préalablement un peu d'acide chlorhydrique à la liqueur.

En somme, la dialyse paraît être d'une application générale pour la préparation des liquides à examiner dans les expertises légales, que le poison recherché soit minéral ou organique. Toutes les substances vénéneuses solubles, quelle qu'en soit la nature, sont des cristalloïdes et conséquemment traversent les diaphragmes colloïdaux.

VII. — État colloïdal de la matière.

On me permettra de revenir sur la distinction radicale dont ce Mémoire admet l'existence entre les colloïdes et les cristalloïdes dans leur constitution moléculaire. Toutes les propriétés physiques et chimiques des corps sont profondément modifiées d'une classe à l'autre. On dirait des matières de création différentes dont la distinction peut donner lieu à une division correspondante de la science chimique. La différence entre ces deux sortes de substances est celle qui se présente entre l'essence d'un minéral et celle d'une masse organisée.

Le caractère colloïdal n'est pas masqué par la liquéfac-

tion; c'est donc plus qu'une modification dans l'état physique des corps solides. Certains colloïdes sont solubles dans l'eau, comme la gélatine et la gomme arabique; d'autres sont insolubles, comme la gomme adragante. Les uns forment avec l'eau des composés solides, tels sont la gélatine et la gomme adragante; les autres, le tannin par exemple, n'ont point cette propriété. Sous ces rapports les colloïdes présentent une aussi grande variété dans leurs propriétés que les cristalloïdes. Une sorte de parallélisme s'observe donc entre les deux classes, nonobstant leurs différences.

Les phénomènes qui se manifestent dans la dissolution d'un sel ou cristalloïde peuvent probablement être observés pour celle d'un colloïde, mais notablement réduits en intensité. L'action est lente; le temps semble d'ailleurs un élément essentiel à toutes les modifications colloïdales. Le changement de température ordinairement obtenu par l'acte de dissolution devient tout à fait imperceptible. La solution concentrée est toujours sensiblement gommeuse ou visqueuse. Les colloïdes, quoique souvent solubles en grande proportion, ne sont tenus en dissolution que d'une manière singulièrement faible : aussi sont-ils en général chassés ou précipités de leurs solutions par l'intervention de n'importe quelle substance de l'autre classe. De tous les caractères des colloïdes liquides, ceux qui servent le mieux à les distinguer des cristalloïdes sont la lenteur de leur diffusion dans l'eau et leur incapacité de traverser les diaphragmes colloïdaux.

Les colloïdes ont une action chimique faible, mais ils sont en même temps, comme nous l'avons déjà démontré, extrêmement sensibles en général à l'action des réactifs liquides.

Tandis que les cristalloïdes solubles sont toujours fortement sapides, les colloïdes liquides sont singulièrement dépourvus de goût. On peut même se demander si un col-

loïde que l'on déguste peut jamais atteindre les houppes nerveuses du palais qui doivent être protégées par une membrane colloïdale, impénétrable aux substances solubles de sa propre classe.

On a observé que la gomme végétale n'est pas digérée dans l'estomac. Les parois de cet organe dialysent le chyme soluble, absorbent les cristalloïdes et repoussent tous les colloïdes. Cette action doit être encore favorisée par la couche épaisse de mucus qui tapisse ordinairement l'estomac. La sécrétion d'acide chlorhydrique libre qui se produit en plus ou moins grande abondance pendant la digestion, dépend de quelque phénomène dont aucune théorie satisfaisante n'a encore été émise. Or il y a certaines décompositions colloïdales qui sont également inexplicables par les lois ordinaires de la chimie. Par exemple, pour faciliter la séparation par dialyse de l'acide chlorhydrique et du perchlorure de fer, on commence par rendre ce dernier basique en y ajoutant du peroxyde de fer. Le perchlorure relativement stable est transformé par cette addition en un chlorhydrate colloïdal faiblement agrégé. Ce dernier composé est détruit par l'action physique seule de la diffusion et se partage sur le dialyseur en peroxyde de fer colloïdal et en acide chlorhydrique libre. L'hypothèse admise de l'état colloïdal des corps peut bien servir à expliquer quelques décompositions organiques analogues. La tendance aux transformations spontanées, accidentelle chez les cristalloïdes, paraît être générale parmi les corps de l'autre classe. Les colloïdes fluides deviennent pecteux et insolubles par leur contact avec d'autres substances, sans pourtant se combiner avec elles, et souvent ils éprouvent cette transformation par l'action seule du temps. Les corps coagulants ne feraient peut être que précipiter un phénomène imminent. Sans cesser d'être fluide, un colloïde peut éprouver une altération sensible et devenir opalin d'incolore qu'il était primitivement; de même un colloïde

pecteux peut se déshydrater en partie par l'effet d'une modification intime. La gradualité dans les phénomènes d'altération spontanée chez les colloïdes est un fait à noter.

L'équivalent d'un colloïde doit toujours être élevé, bien que ses éléments soient dans un rapport simple. L'acide gommique, par exemple, peut être formulé

$$C^{12}H^{11}O^{11};$$

mais si l'on a égard à la faible proportion de chaux ou de potasse qui suffit pour le neutraliser, on jugera que les coefficients de la formule doivent être beaucoup plus forts. Il est difficile de ne pas rapporter l'indifférence des colloïdes à la grande expression de leur équivalent, surtout lorsque cet équivalent est formé par la répétition d'un petit nombre d'éléments. On est amené à se demander si la molécule colloïde ne serait pas constituée par le groupement d'un certain nombre de molécules cristalloïdes plus petites et si le principe du colloïdisme ne reposerait pas effectivement sur ce caractère complexe de la molécule.

L'acide silicique, qui peut exister en combinaison sous les deux états, cristalloïde ou colloïde, nous donne une double série de composés, les silicates et les cosilicates; chez ces derniers l'acide doit avoir un équivalent beaucoup plus fort (36 fois plus fort) que chez les premiers. La faible proportion d'acide qui existe dans des sels métalliques d'un certain genre, comme quelques sels rouges de fer, est justifié par le haut équivalent colloïdal de leurs bases.

On peut donner la même raison de ce qui se passe pour un colloïde insoluble tel que le bleu de Prusse, qui entraîne des petites quantités de réactifs.

La gélatine semble occuper une place importante parmi les bases colloïdales. Elle donne avec les acides colloïdaux une série de composés stables, dont un seul, le tannate de gélatine, est bien connu jusqu'à présent. La gélatine est

entièrement précipitée par une solution d'acide métaphosphorique ajoutée goutte à goutte, 100 de gélatine se combinant à 3,6 de l'acide. Le composé forme une masse solide, demi-transparente, molle, élastique et fibreuse et présentant une ressemblance frappante avec la fibrine animale. Il sera intéressant d'étudier si l'acide métaphosphorique est un colloïde et s'il existe à cet état dans le composé en question, ou s'il s'y trouve à l'état cristalloïde, comme on pourrait le déduire de la faible proportion et du bas équivalent de cet acide dans cette combinaison.

La gélatine est également précipitée par l'acide carbolique.

La dureté des cristalloïdes avec leurs plans et leurs angles cristallins est remplacée chez les colloïdes par une certaine mollesse et des contours plus ou moins arrondis. L'eau de cristallisation devient de l'eau de gélatinisation. L'eau est retenue dans les hydrates gélatineux, suivant la juste expression de M. Chevreul, par *une affinité capillaire*, c'est-à-dire par une force qui participe à la fois du caractère physique et du caractère chimique.

Si donc nous admettons que l'affinité chimique dans sa plus faible expression puisse prendre la forme de l'attraction capillaire, nous croyons que le caractère de l'hydratation gélatineuse est aussi chimique que celui de l'hydratation cristalline. L'affinité des colloïdes pour l'eau est faible à la vérité, mais il en est ainsi généralement des combinaisons colloïdales. Cependant les colloïdes anhydres peuvent encore décomposer certains hydrates cristalloïdes. L'eau existant dans l'alcool d'une densité de 0,926 et formant l'hydrate défini $C^4H^6O^2 + 6HO$, s'y trouve certainement à l'état de combinaison chimique. Mais l'alcool même, à la densité de 0,906, renfermé dans un vase clos, peut être concentré notablement par le contact du mucus sec, de la gélatine, de la gomme et même jusqu'à un certain point par le papier parchemin sec. L'alcool étendu,

abrité du contact de l'atmosphère par un diaphragme sec de mucus, de gélatine ou de gomme, est également concentré par l'évaporation, comme dans l'expérience bien connue des vessies due à Sommering.

Le pouvoir électif du colloïde pour l'eau se décèle dans cette expérience où ce liquide se sépare de l'alcool et traverse le diaphragme colloïdal, en se combinant avec des molécules successives du colloïde jusqu'à ce qu'il atteigne la paroi extérieure, où il se trouve soumis à l'évaporation. Cette pénétration d'un diaphragme colloïdal par une autre substance peut être considérée comme un exemple de cémentation. Il est permis de supposer que le fer et les autres matières qui se ramollissent par la chaleur prennent alors l'état colloïdal; on peut aussi émettre la même hypothèse à l'égard de la transformatiou en verre de la silice ainsi que des autres matières vitrifiables. Les hydrates gélatineux montrent toujours une certaine tendance à la réagrégation, comme on le voit par l'acide silicique hydraté et par l'alumine en gelée; quelques-uns sont même adhésifs, comme la colle forte et les mucus. Cependant en général les hydrates gélatineux une fois formés ne sont point adhésifs, à moins qu'ils ne soient restés solubles dans l'eau. Les masses séparées ne se ressoudent pas par le contact. Cette absence d'attraction est très-remarquable dans la gelose de M. Payen, qui ressemble tant d'ailleurs à la gélatine à tous autres égards. Des couches d'une solution de gelose, soumises au refroidissement, coagulées successivement dans le vase à diffusion, n'adhèrent pas entre elles.

La glace elle-même présente le caractère colloïdal lorsqu'elle est à son point de fusion ou au moins qu'elle en est très-rapprochée, quelque paradoxal que cela puisse paraître. Lorsque la glace se forme à une température de quelques degrés au dessous de zéro, elle offre une structure cristalline bien marquée, comme on le voit dans la vapeur congelée, dans les flocons de neige, dans le givre et encore

dans l'eau qui se gèle sur l'acide sulfurique étendu, suivant les observations de M. Faraday. Mais la glace qui se produit dans un milieu à 0° forme une masse pleine et homogène à cassure vitreuse, ne possédant ni facettes ni angles; cela paraît d'autant plus singulier, que les blocs amorphes de glace se forment lentement au sein des rivières et des lacs, circonstance des plus favorables à une cristallisation régulière.

La déperdition continue de chaleur latente qu'éprouve la glace quand on la refroidit à quelques degrés au-dessous de zéro, observée par M. Person, semble également indiquer un changement moléculaire postérieur à la congélation. En outre, bien que la glace ne présente pas la mollesse et la viscosité de la poix, elle possède cependant l'élasticité et la tendance à se fendiller que l'on remarque chez les colloïdes. Ces diverses propriétés donnent à la glace une analogie éloignée avec la gomme incomplétement sèche, la colle forte et autres gelées solides. Enfin la glace paraît encore appartenir à la classe des colloïdes adhésifs. La réagrégation (recongélation de Faraday) de masses de glace fondante placées en contact a beaucoup du caractère colloïdal.

Une preuve de la plasticité colloïdale de la glace se trouve et se développe par elle-même dans les mouvements des glaciers.

L'albumine, qui occupe un rang si marqué parmi les colloïdes, nous offre un pareil exemple d'une modification aussi profonde et en opposition aussi complète avec son état normal. On voit dans ce produit de Funke qu'il a nommé *cristaux de sang*, un albuminoïde mou et gélatineux prendre une structure cristalline. De tels exemples sanctionnent puissamment cet axiome, qu'il n'y a pas de transitions brusques dans la nature et que les classifications ne sont jamais absolues.

VIII. — Endosmose.

Nous nous sommes peu occupé dans ce Mémoire de l'endosmose, qui présente cependant une grande connexion avec l'étude des diaphragmes colloïdaux. Il me paraît désormais, quant à moi, que le mouvement de l'eau dans l'endosmose est une affaire d'hydratation et de déshydratation de la membrane ou du diaphragme colloïdal; que la diffusion des solutions salines placées dans l'endosmomètre n'entre que pour peu de chose, sinon pour rien, dans les résultats au point de vue de l'endosmose, et qu'elle n'a d'autre influence que de modifier l'état d'hydratation du septum.

L'endosmose est généralement très-active sur les membranes et autres septa fortement hydratés lorsque l'endosmomètre contient une solution de quelque colloïde (de gomme, par exemple). Par contre, la diffusion de ce colloïde est toujours très-faible et peut même parfois être nulle. Un colloïde insoluble, la gomme adragante, pulvérisé et placé dans l'endosmomètre, accusa le passage rapide de l'eau en se gonflant et en passant à l'état d'hydrate gélatineux. Il n'y avait là aucun mouvement du dedans au dehors possible.

Le degré d'hydratation des corps gélatineux est grandement influencé par la nature du milieu liquide dans lequel on les plonge. Cela s'observe très-clairement sur la fibrine et les membranes animales. Ces colloïdes s'hydratent bien plus fortement dans l'eau pure que dans les solutions salines neutres. Ainsi les deux faces d'un diaphragme endosmométrique ne sont pas hydratées au même degré. La face externe, en contact avec l'eau pure, tend à s'hydrater bien plus que la face interne, celle-ci, bien entendu, supposée en contact avec une solution saline. Lorsque l'eau d'hydratation de la première a traversé toute l'épaisseur

du diaphragme et qu'elle en atteint la surface interne, elle se trouve arrêtée. Le degré d'hydratation s'abaisse et l'eau est abandonnée par la superficie de la membrane, ce qui constitue l'endosmose. Ainsi le contact de la liqueur saline est accompagné d'une catalyse continue d'un hydrate gélatineux qui se résout en un composé moins hydraté et en eau libre. La face interne de la cloison endosmométrique est contractée par l'action de la solution saline, tandis que la face opposée se dilate par son contact avec l'eau pure. Loin de favoriser la séparation de l'eau, la diffusion du sel au travers du diaphragme semble entraver l'endosmose, en uniformisant et en maintenant constante la répartition des matières salines dans toute l'épaisseur de la membrane. L'avantage que présentent les solutions colloïdales pour l'endosmose provient en partie de leur faible diffusibilité et de leur incapacité de traverser les diaphragmes colloïdaux. On voit que la fibrine, l'albumine et les membranes animales se gonflent considérablement quand on les plonge dans de l'eau contenant une petite proportion d'acide ou d'alcali. Ces colloïdes éprouvent au contraire une contraction si la proportion d'acide ou d'alcali dépasse une certaine limite, différente d'ailleurs pour chacun d'eux. Ces substances acquièrent par leur contact avec les réactifs acides ou alcalins la propriété de se combiner avec une plus grande proportion d'eau et de former des hydrates gélatineux supérieurs. C'est ainsi que le papier parchemin s'allonge plus dans une solution alcaline que dans l'eau pure. Ainsi hydratés et dilatés, les colloïdes présentent une sensibilité extrême à l'endosmose. Employés comme diaphragmes, ils paraissent abandonner ou reprendre leur eau de gélatinisation sous les influences en apparence les plus faibles. Qu'on ne cherche pas à expliquer ces variations d'hydratation des colloïdes par l'effet de l'endosmose. Ces phénomènes appartiennent à la chimie colloïdale, qui doit avoir pour objet principal l'étude de ces actions qu'on

désigne sous le terme vague de *catalytiques*. Il faut donc renvoyer aux recherches à venir sur les affinités catalytiques pour avoir de nouveaux éclaircissements sur l'endosmose.

RECHERCHES SUR LES MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'ANILINE;

Par M. A.-W. HOFMANN.

Dans une Note soumise à l'Académie le 20 septembre 1858 sur l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline, j'ai décrit la carbotriphényltriamine

$$C^{19}H^{17}Az^3 = \left.\begin{matrix} C'''\\ (C^6H^5)^3\\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^3,$$

base cristalline formée par la condensation de 3 molécules d'aniline, réunies par le carbone substitué à l'hydrogène.

La production de ce corps est accompagnée par celle d'une matière colorante d'un cramoisi magnifique.

Il est peut-être utile de reproduire le passage qui traite de la matière colorante. « En soumettant un mélange de 1 partie de bichlorure de carbone et de 3 parties d'aniline, ces deux corps à l'état anhydre, pendant à peu près trente heures à la température de 170 à 180°, le liquide se trouve transformé en une masse noirâtre, ou molle et visqueuse, ou dure et cassante, selon le temps et la température.

» Cette masse noirâtre, adhérant avec beaucoup de persistance aux tubes dans lesquels la réaction s'est effectuée, est un mélange de plusieurs corps. En épuisant par l'eau,

on en dissout une partie, une autre restant insoluble à l'état d'une résine plus ou moins solide.

» La solution aqueuse fournit par la potasse un précipité huileux renfermant une proportion très-considérable d'aniline non changée. En faisant bouillir dans une cornue ce précipité avec de la potasse diluée, l'aniline passe à la distillation, tandis qu'il reste une huile visqueuse se solidifiant peu à peu avec une structure cristalline. Des lavages à l'alcool froid, puis une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant, rendent le corps parfaitement blanc et pur, une substance très-soluble, d'un cramoisi magnifique, restant en dissolution.

» La portion de la masse noirâtre qui restait insoluble dans l'eau se dissout très-facilement dans l'acide chlorhydrique; elle est précipitée de nouveau de cette solution par les alcalis à l'état de poudre amorphe d'un rouge sale, soluble dans l'alcool, qu'il colore d'un riche cramoisi. La plus grande partie de cette substance est la même matière colorante qui accompagne le corps cristallin. »

L'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline ne fournit qu'une quantité comparativement petite de la matière rouge; d'ailleurs la température à laquelle on a exposé le mélange et les proportions relatives des deux substances qui réagissent l'une sur l'autre, ne sont pas sans influence sur le résultat de l'expérience. La carbotriphényltriamine et la base qui prend une teinte cramoisie en se dissolvant dans l'alcool ne sont pas les seuls produits de la réaction. Il se forme d'autres bases, la plupart amorphes et accessibles seulement sous forme de sels de platine, qui, à cause de la similitude de leurs caractères chimiques, entravent la purification du nouveau composé. Malgré de nombreux essais, je ne réussis pas à obtenir la matière colorante à l'état propre à l'analyse, et j'en abandonnai l'étude pour le moment.

Cependant l'industrie ne tarda pas à découvrir pour la

production du rouge d'aniline des méthodes nouvelles et plus avantageuses. Certains chlorures métalliques (le tétrachlorure d'étain) et nitrates (le nitrate mercureux), ainsi qu'un grand nombre d'agents oxydants, sont susceptibles de convertir l'aniline en cette matière cramoisie. C'est M. Verguin qui le premier prépara la couleur sur une grande échelle par l'action du tétrachlorure d'étain sur l'aniline. Depuis cette époque, la production du rouge d'aniline est devenue une industrie importante qui, entre les mains de MM. Renard frères, en France, et de MM. Simpson, Maule et Nicholson, en Angleterre, a rapidement atteint des proportions colossales. On se convaincra de l'intérêt qui s'attache à ce sujet en jetant un coup d'œil sur les recueils périodiques. Les journaux de chimie appliquée surtout fournissent de nombreuses descriptions de procédés pour la formation de la matière colorante, qu'on a proposé d'appeler *fuchsine*, *magenta*, ou par d'autres termes de fantaisie. L'action même du tétrachlorure de carbone sur l'aniline, qui paraissait n'avoir aucune importance au premier abord, a été utilisée sur une grande échelle, et des observations intéressantes sur la production industrielle de la couleur au moyen du chlorure carbonique ont été publiées par M. Charles Dolfus Galline (1), par MM. Monnet et Dury (2) et enfin par M. Lauth (3), et ont prouvé que le rouge d'aniline, ainsi préparé en grand, peut être appliqué à la teinture et fournir exactement les mêmes résultats que la matière colorante produite par d'autres procédés. Ce n'est pas ici le lieu de faire l'exposé détaillé du développement de cette nouvelle industrie, qui a d'ailleurs été admirablement tracé par M. E. Kopp dans une série d'articles intéressants publiés dans le *Répertoire de Chimie*

(1) *Répertoire de Chimie appliquée*, 1861, p. 11.
(2) *Ibid.*, p. 12.
(3) *Ibid.*

appliquée; cependant j'ai jugé à propos de citer les autorités ci-dessus, afin de montrer que la matière colorante basique que j'ai observée en 1858 en étudiant l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline, est identique avec le rouge d'aniline fabriqué maintenant par divers procédés sur une très-grande échelle.

Une substance possédant des propriétés aussi remarquables que le rouge d'aniline, et qu'on peut de plus se procurer comme produit de commerce, devait attirer l'attention des hommes de science.

Le sujet a été examiné successivement par M. Guignet (1), M. Béchamp (2), M. Wilm (3), MM. Persoz, de Luynes et Salvétat (4), M. Schneider (5), et plus récemment par M. Émile Kopp (6) et M. Bolley (7). Les résultats obtenus par ces expérimentateurs sont loin d'être concordants. J'attribue cette divergence de résultats de la part d'observateurs si habiles aux obstacles que l'on rencontre pour se procurer la matière colorante à l'état de pureté, et à la facilité avec laquelle la plus petite quantité de corps étrangers est capable de masquer les propriétés de ce composé remarquable.

La matière rouge colorante de l'aniline et ses composés salins paraissent avoir été obtenus pour la première fois à l'état de pureté par mon ami et ancien élève M. Edw. Chambers Nicholson, fabricant aussi distingué par son érudition scientifique que par l'habile et persistante énergie qui lui ont permis à plusieurs reprises de rendre les résultats de recherches purement scientifiques utiles aux intérêts de l'industrie.

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, séance du 23 décembre 1859.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 396.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, séance du 27 juillet 1861.
(4) *Comptes rendus*, t. LI, p. 538.
(5) *Ibid.*, t. LI, p. 1087.
(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 222.
(7) *Dingler's Pol. Journal*, t. CLX, p. 57.

C'est avec une rare libéralité que M. Nicholson a mis à ma disposition, non-seulement une suite très-complète des magnifiques composés qu'il prépare, mais aussi les observations nombreuses et précises qu'il a accumulées sur ce sujet dans des expériences prolongées. C'est donc grâce à l'obligeance de M. Nicholson que j'ai été à même d'aborder l'étude de ces corps remarquables.

M. Nicholson désigne la base pure de la matière colorante sous le nom de *roséine*, qui paraît parfaitement approprié, puisque cette substance, qui fournit des solutions d'un si beau rose, est absolument blanche à l'état solide. Toutefois, comme le corps dont il s'agit paraît être le prototype de toute une série de pareils composés, qu'on peut obtenir par l'application de méthodes semblables aux homologues et probablement aux analogues de l'aniline, il serait utile de rappeler l'origine de cette substance par son nom même. Je propose donc le nom de *rosaniline* pour la nouvelle base.

Rosaniline. — La matière première qui se prête admirablement à l'extraction de cette base est l'acétate, qui s'emploie généralement en teinture, acétate que M. Nicholson prépare à l'état de pureté parfaite. La solution bouillante de ce sel décomposé par un grand excès d'ammoniaque fournit un précipité cristallin d'une couleur rougeâtre qui constitue la base à l'état d'assez grande pureté.

Le liquide incolore, séparé par filtration du précipité, dépose par le refroidissement des aiguilles et tablettes cristallines parfaitement blanches : c'est la rosaniline parfaitement pure. Malheureusement la solubilité de la base dans l'ammoniaque, ou même dans l'eau bouillante, est extrêmement faible, de manière qu'on n'obtient qu'une très-petite quantité du composé dans la condition absolument incolore. La rosaniline est un peu plus soluble dans l'alcool; le liquide possède une couleur rouge foncé; elle est insoluble

dans l'éther. Exposée à l'action de l'air atmosphérique, la base devient rapidement rose et finit par prendre une teinte rouge foncé. Pendant ce changement de couleur, on n'observe pas de variation de poids sensible. A la température de 100°, la rosaniline perd rapidement une faible quantité d'eau d'interposition; on peut ensuite chauffer à 130°, sans qu'elle change de poids; à une température plus élevée, la rosaniline se décompose en dégageant un liquide huileux formé principalement d'aniline et en laissant une masse charbonneuse comme résidu.

La combustion de la rosaniline a conduit à la formule

$$C^{20}H^{21}Az^{3}O = C^{20}H^{19}Az^{3}, H^{2}O,$$

qui a été corroborée par l'examen de nombreux sels et dérivés bien caractérisés.

La rosaniline est une base puissante, bien définie, qui forme plusieurs séries de sels, presque tous remarquables par leur facilité de cristallisation. Les proportions dans lesquelles cette substance s'unit aux acides, lui assignent les caractères d'une triamine triacide. Comme plusieurs autres triamines que j'ai examinées, elle paraît être capable de produire trois classes de sels, savoir

$$C^{20}H^{19}Az^{3}, HCl,$$
$$C^{20}H^{19}Az^{3}, 2HCl,$$
$$C^{20}H^{19}Az^{3}, 3HCl.$$

Cependant jusqu'à présent je n'ai réussi à former que les représentants de la première et de la troisième classe. Les prédilections de la rosaniline sont essentiellement monacides. Les sels à 1 équivalent d'acide sont des composés extrêmement stables. Je les ai fait cristalliser quatre ou cinq fois sans les altérer en aucune façon. Les sels à 3 équivalents d'acide ne présentent qu'une stabilité comparativement faible, étant décomposés par l'action de l'eau ou par l'exposition à la température de 100°.

Si l'on jette un coup d'œil sur les formules ci-dessus, il est évident que les cristaux blancs de la base elle-même constituent un hydrate; les composés salins de la rosaniline, ainsi qu'on pouvait s'y attendre en considérant plusieurs des procédés donnant naissance à cette base, ne contiennent point d'oxygène. On peut obtenir les sels de rosaniline par deux procédés différents, soit par l'action directe des différents acides, soit en soumettant les composés ammoniacaux de ces acides à l'ébullition en présence d'un excès de la base libre. Ces deux méthodes fournissent des sels également purs et ayant la même composition.

Les sels à 1 équivalent d'acide présentent la plupart à la lumière réfléchie l'aspect vert métallique des ailes de cantharide. Vus par transmission, les cristaux sont rouges, devenant opaques lorsqu'ils acquièrent certaines dimensions. Les solutions de ces sels dans l'alcool possèdent la magnifique couleur cramoisie qui a fait la renommée de cette matière. Les sels à 3 équivalents d'acide sont au contraire d'un brun jaunâtre, à l'état solide comme en solution. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau et l'alcool que les sels monacides, qui la plupart sont comparativement peu solubles. Les deux classes de sels de rosaniline cristallisent aisément, surtout les composés monacides. M. Nicholson en a obtenu plusieurs en cristaux parfaitement définis, qui sont actuellement entre les mains de M. Quintino Sella pour être examinés au point de vue cristallographique.

Chlorures. — Ces substances, et plus spécialement le sel monacide, ont servi particulièrement à déterminer la formule de la rosaniline. Préparé, soit par l'action de l'acide chlorhydrique, soit au moyen du chlorure d'ammonium, ce sel se dépose de sa solution bouillante en tablettes rhombiques bien définies, souvent réunies sous forme étoilée. Le chlorure est difficilement soluble dans l'eau, plus soluble dans

l'alcool, insoluble dans l'éther. Ce sel retient une petite quantité d'eau à 100°, mais devient anhydre à 130°. A cette température il contient

$$C^{20}H^{19}Az^{3}, HCl.$$

Comme la plupart des sels de rosaniline, il est très-hygroscopique, caractère qu'il ne fallait pas perdre de vue dans l'analyse de ces composés. Le chlorure monacide se dissout plus aisément dans l'acide chlorhydrique moyennement dilué que dans l'eau. Si la solution légèrement chauffée est mélangée avec de l'acide chlorhydrique très-concentré, elle se solidifie par le refroidissement en un réseau de magnifiques aiguilles d'un brun rouge, qu'il faut laver avec de l'acide chlorhydrique concentré et sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la chaux. L'eau les décompose en reproduisant le composé monacide. Le sel obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique concentré est le composé à 3 équivalents d'acide, savoir

$$C^{20}H^{19}Az^{3}, 3HCl.$$

Exposé à 100°, ce sel perd graduellement son acide; les cristaux bruns deviennent d'un bleu indigo, et si on les maintient à cette température jusqu'à ce que leur poids devienne constant, le sel vert primitif à 1 équivalent d'acide est régénéré, comme il a été constaté par l'analyse. Peut-être la coloration bleue indique-t-elle la formation éphémère d'un composé intermédiaire diacide. Les deux chlorures se combinent avec le dichlorure de platine. Les composés ainsi produits étant incristallisables ne s'obtiennent pas facilement à l'état de pureté. D'après la détermination du platine qui n'a donné que des résultats approximatifs, j'attribue à ces sels respectivement les compositions suivantes :

$$C^{20}H^{19}Az^{3}, HCl, PtCl^{2},$$
$$C^{20}H^{19}Az^{3}, 3HCl, 3PtCl^{2}.$$

Le *bromure de rosaniline* ressemble sous tous les rapports au chlorure. Il est encore moins soluble que ce dernier. Desséché à 130°, ce sel renferme

$$C^{20}H^{19}Az^3, HBr.$$

Le *sulfate de rosaniline* s'obtient aisément en dissolvant la base libre dans l'acide sulfurique dilué et bouillant. Par le refroidissement ce sel se dépose en cristaux verts à reflet métallique, qu'une seule recristallisation suffit pour purifier parfaitement. Il est difficilement soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. A 130°, température à laquelle il perd une petite quantité d'eau, la composition de ce sel est

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{19}Az^3, H \\ C^{20}H^{19}Az^3, H \end{matrix}\right\} SO^4.$$

Le sulfate acide cristallise difficilement; je ne l'ai pas analysé.

Oxalate de rosaniline. — Sa préparation et ses propriétés sont tout à fait semblables à celles du sulfate. Ce sel retient à 100° 1 équivalent d'eau, et à cette température il est représenté par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{19}Az^3, H \\ C^{20}H^{19}Az^3, H \end{matrix}\right\} C^2O^4, H^2O.$$

L'eau peut être enlevée à un degré de chaleur plus élevé, mais la température à laquelle elle est expulsée et celle à laquelle l'oxalate entre en décomposition sont si voisines l'une de l'autre, qu'il n'est pas bien facile d'obtenir le sel à l'état anhydre. Je n'ai pas réussi à préparer un oxalate contenant une plus grande proportion d'acide.

Acétate de rosaniline. — Ce sel est probablement le plus beau de la série. M. Nicholson l'a obtenu en cristaux

d'un quart de pouce d'épaisseur, qui, soumis à l'analyse, ont été reconnus pour être de l'acétate monacide à l'état de pureté :

$$C^{20}H^{19}Az^{3}, HC^{2}H^{3}O^{2}.$$

L'acétate est l'un des sels les plus solubles dans l'eau et dans l'alcool. On ne peut pas le faire recristalliser d'une manière convenable.

Le *formiate de rosaniline* est semblable à l'acétate.

Parmi les autres sels qui forment cette base, je mentionnerai le *chromate*, qu'on obtient par l'addition du bichromate de potassium à la solution de l'acétate, sous forme d'un précipité rouge-brique, se changeant par l'action de l'eau bouillante en une poudre verte cristalline, presque insoluble. Le *picrate* mérite encore d'être mentionné. Il cristallise en magnifiques aiguilles rougeâtres, aussi très-difficilement solubles dans l'eau.

Quelque nombreux et variés que soient les résultats analytiques qui viennent à l'appui de la formule de la rosaniline et de ses composés, il paraissait désirable de corroborer l'expression dérivée de la simple analyse par des expériences additionnelles. Dans ce but j'ai étudié les produits de décomposition de la rosaniline, qui sont à la fois nombreux et intéressants. Je me bornerai aujourd'hui à signaler une ou deux transformations de ce composé, qui paraissent dignes d'intérêt, non-seulement parce qu'elles confirment la formule que je viens de proposer, mais aussi parce qu'elles mettent en lumière la nature de la classe de substances à laquelle appartient la rosaniline.

Action des agents réducteurs sur la rosaniline. — Cette réaction paraissait devoir fournir le moyen le plus simple de contrôler la formule de la matière colorante, prévision qui n'a pas manqué de se réaliser.

La rosaniline est rapidement attaquée par l'hydrogène à

l'état naissant ou par l'hydrogène sulfuré. Une solution de la base dans l'acide chlorhydrique étant laissée en contact avec du zinc métallique est bientôt décolorée. Le liquide ainsi obtenu contient, outre du chlorure de zinc, le chlorure d'une nouvelle triamine qui est parfaitement incolore à l'état libre comme en combinaison saline. Je propose de lui donner le nom de *leucaniline*. La séparation du nouveau composé d'avec le zinc est longue et pénible; je préfère donc le préparer par l'action du sulfure d'ammonium.

Un sel de rosaniline étant mis en digestion pendant quelque temps avec du sulfure d'ammonium, fournit une masse fondue se solidifiant par le refroidissement en une matière cassante à peine cristalline qui constitue la leucaniline à l'état presque pur. Cependant il n'est pas nécessaire d'employer pour la préparation de ce composé un sel de rosaniline pur. Généralement j'ai préparé la leucaniline au moyen des produits commerciaux qu'on vend sous le nom de Fuchsine ou de Magenta. Pour purifier le produit ainsi obtenu, la masse jaune résineuse est réduite en poudre, lavée avec de l'eau pour enlever le sulfure d'ammonium et dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué pour séparer le soufre et les impuretés.

La solution brun foncé ainsi obtenue fournit avec l'acide chlorhydrique concentré un abondant précipité cristallin qui, suivant le degré de pureté de la matière colorante du commerce qu'on a employée, est brun ou jaune. Des lavages prolongés à l'acide chlorhydrique concentré dans lequel le précipité est presque insoluble permettent de le purifier jusqu'à un certain point. Mais, dans la plupart des cas, il est nécessaire de répéter une ou deux fois l'opération précédente, c'est-à-dire de dissoudre dans l'acide chlorhydrique dilué et de précipiter par l'acide concentré. Si, avant de faire la dernière addition d'acide chlorhydrique concentré, on chauffe la solution à l'ébullition, le liquide reste clair et le nouveau chlorure se sépare par le refroi-

dissement sous forme de cristaux. Ceux-ci sont des tablettes rectangulaires parfaitement bien formées, mais toujours très-petites, très-souvent d'un blanc éclatant. Une nouvelle cristallisation dans l'eau, où ils sont extrêmement solubles, suffit pour les purifier. On peut également dissoudre le sel dans l'alcool et le précipiter par l'éther, dans lequel il est tout à fait insoluble.

Le chlorure ainsi purifié fournit, par l'addition de l'ammoniaque, la leucaniline à l'état de poudre d'une blancheur parfaite, qui prend une faible teinte rose lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps au contact de l'atmosphère du laboratoire. Elle est à peine soluble dans l'eau froide et très-peu dans l'eau bouillante, d'où elle se sépare par le refroidissement sous forme de petits cristaux. Elle est très-soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; je n'ai pas réussi à l'obtenir en beaux cristaux au moyen de ces dissolvants. Le meilleur dissolvant paraît être une solution du chlorure décrit ci-dessus, dans laquelle la leucaniline est franchement soluble, et d'où elle se sépare par le refroidissement sous forme d'aiguilles entrelacées qui sont fréquemment réunies en groupes arrondis. La leucaniline peut être desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique, sans changer de couleur. Lorsqu'on la chauffe avec précaution, elle devient rouge, et à 100° fond en un liquide transparent rouge foncé, qui par le refroidissement se solidifie en une masse moins colorée. La leucaniline est anhydre; l'analyse de cette substance, desséchée dans le vide et à 100°, a fourni des résultats qui correspondent à la formule

$$C^{20} H^{21} N^{3}.$$

Cette formule a été vérifiée par l'examen du chlorure déjà mentionné, d'un sel de platine parfaitement cristallisé et enfin du nitrate qu'on peut également obtenir en beaux cristaux.

Chorure de leucaniline. — La préparation de ce composé a déjà été exposée ci-dessus. Il est triacide et retient après dessiccation dans le vide 1 équivalent d'eau. Sa formule est

$$C^{20}H^{21}N^3, 3HCl + H^2O.$$

Ce sel ne peut pas être desséché à 100°, du moins au contact de l'air; mais on peut éliminer l'eau, quoique avec difficulté, en le maintenant pendant assez longtemps à 100° dans un courant d'hydrogène. C'est en vain que j'ai cherché à convertir ce composé en un sel contenant moins d'acide, en faisant bouillir sa solution avec un excès de leucaniline. Cette solution dépose par le refroidissement la base en cristaux magnifiques, le sel triacide restant en dissolution.

Sel platinique de leucaniline. — En ajoutant du dichlorure à une solution modérément concentrée et tiède du chlorure de la base, il se sépare par le refroidissement un très-beau sel de platine d'un jaune orangé brillant, sous forme de prismes bien définis, généralement groupés en étoiles triangulaires. Ce sel est difficilement soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le décompose. A 100°, il retient 1 équivalent d'eau qu'on peut chasser, quoique avec difficulté, à une température plus élevée. Plusieurs analyses de ce magnifique composé m'ont conduit à la formule

$$C^{20}H^{21}N^3, 3HCl, 3PtCl^2 + H^2O.$$

Nitrate. — Aiguilles blanches, bien formées, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Le sel est assez difficilement soluble dans l'acide nitrique; desséché dans le vide, il contient

$$C^{20}H^{21}N^3, 3HNO^3 + H^2O.$$

Je n'ai pas réussi à séparer l'eau de cristallisation, le sel étant décomposé à 100°.

Les sels de leucaniline sont en général bien cristallisés; ils sont tous très-solubles dans l'eau et se précipitent de leurs solutions aqueuses par l'addition de leurs acides respectifs. Le sulfate est remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise. J'ai soumis la leucaniline à l'action du disulfure de carbone, du chlorure benzoïle et de plusieurs autres agents. Dans chacun de ces cas, la leucaniline est promptement attaquée en donnant naissance à de nouveaux composés dont quelques-uns ont un pouvoir cristallin considérable. L'étude de ces substances n'appartient pas à la présente communication. La Note que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie n'a pour but que de fixer la composition des deux nouvelles bases et la relation qui existe entre elles. Cette relation, comme le prouve un coup d'œil jeté sur leurs formules, est de l'ordre le plus simple. A l'état anhydre, les deux substances contiennent respectivement

Rosaniline..... $C^{20}H^{19}N^3$,

Leucaniline.... $C^{20}H^{21}N^3$.

La leucaniline ne diffère de la rosaniline que par 2 équivalents d'hydrogène en plus. On observe entre ces deux bases la même relation qu'entre l'indigo bleu et l'indigo blanc :

Indigo bleu..... $C^{16}H^{10}N^2O^2$,

Indigo blanc.... $C^{16}H^{12}N^2O^2$.

Comme on pouvait s'y attendre, la leucaniline est facilement retransformée en rosaniline par les agents oxydants. La réaction réussit parfaitement avec le peroxyde de baryum, le perchlorure de fer et surtout le chromate de potassium. En chauffant avec précaution la solution incolore du chlorure avec un de ces agents, le liquide prend rapidement la belle couleur cramoisie des sels de rosaniline. Cependant il faut éviter un excès de l'agent oxydant pour

que l'action n'aille pas trop loin, auquel cas la rosaniline régénérée serait transformée en produits d'une oxydation ultérieure. La rosaniline, aussi bien que la leucaniline, étant soumise à une ébullition prolongée, avec des composés riches en oxygène, se change en une poudre brune amorphe dont j'ignore encore la composition.

Les deux bases que j'ai décrites dans les pages précédentes sont les prototypes de deux séries de matières colorantes homologues qu'on ne peut manquer d'obtenir avec les homologues de l'aniline. La toluidine produit en effet des bases parfaitement semblables. Je n'ai pas examiné dans la présente Note la nature de la réaction qui transforme l'aniline en rosaniline. Dans la plupart des procédés, la formation de cette substance est accompagnée de celle de plusieurs autres bases, dont l'étude n'est pas encore achevée. Jusqu'à présent je ne suis pas non plus en mesure d'émettre une opinion sur la constitution des nouveaux composés, quelque attrayant qu'il soit de s'engager dans la spéculation. C'est dans l'espoir de rendre les formules des nouvelles bases plus transparentes que j'examine en ce moment les produits de leur décomposition. Cette étude n'est pas encore complète; mais dès à présent je puis annoncer que la rosaniline et la leucaniline en solution nitrique sont toutes deux attaquées d'une manière très-énergique par l'acide nitreux, en produisant de nouvelles bases dont les composés platiniques se distinguent par leurs propriétés fulminantes, lesquelles se manifestent au contact de l'eau bouillante et même de l'ammoniaque à la température ordinaire. Au nombre des dérivés de la rosaniline, je dois aussi mentionner une magnifique base cristalline qui se trouve associée à l'aniline parmi les produits de la distillation sèche de la matière colorante.

Je me propose de poursuivre cette étude.

DE L'ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX SUR L'HYDRATE DE PEROXYDE DE FER.

Procédé nouveau de préparation de l'acide dithionique et des dithionates ;

PAR M. A. GÉLIS.

I.

Malgré les nombreuses recherches dont les composés oxygénés du soufre ont été l'objet dans ces dernières années, l'histoire de l'acide dithionique est restée à peu près ce que l'ont faite Gay-Lussac et Welter il y a quarante ans. C'est toujours par le procédé indiqué par ces chimistes, c'est-à-dire par la réaction de l'acide sulfureux sur le peroxyde de manganèse, en présence de l'eau, que l'on prépare cet acide dans les laboratoires.

Ce procédé a cependant l'inconvénient de donner des résultats variables et incertains.

L'année dernière, M. de Haüer (1) a proposé de le modifier en substituant à l'acide sulfureux libre les sulfites de potasse ou de soude ; mais ce changement n'est pas heureux, car il ne permet d'obtenir que des dithionates de potasse et de soude, et l'on sait qu'il est fort difficile de préparer l'acide dithionique et les dithionates terreux et métalliques en partant de ces deux sels.

Je me suis donc demandé s'il ne serait pas possible d'obtenir des résultats plus avantageux en substituant au peroxyde de manganèse un autre peroxyde doué de propriétés oxydantes moins énergiques et en même temps peu coûteux, et j'ai pensé à l'hydrate de peroxyde de fer.

---

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie* ; 1861.

Mais là une grave objection se présentait : l'action de l'acide sulfureux sur le peroxyde de fer a été étudiée, bien qu'à des points de vue différents, par plusieurs chimistes (1), et aucun d'eux n'a indiqué l'acide dithionique parmi les produits qu'elle peut fournir.

D'un autre côté, M. Buignet, qui s'est plus particulièrement occupé de ce sujet (2), a montré que le sulfite de soude, lorsqu'on le traite par le perchlorure de fer, produit du sulfate de soude en ramenant le sel de fer au *minimum*, d'après l'équation suivante :

$$Fe^2Cl^3 + NaO, SO^2 + HO = 2(FeCl) + NaO, SO^3 + HCl.$$

Il était donc probable que l'acide sulfureux réagirait sur le peroxyde de fer à l'état de liberté de la même manière que sur le peroxyde de fer à l'état de combinaison, et cette probabilité a paru tellement plausible, qu'elle a été admise comme une certitude et a passé dans la science comme un fait constaté (3).

Malgré cette circonstance, qui était bien de nature à m'arrêter au début de mon travail, j'ai cru devoir passer outre ; quelques observations que j'avais eu l'occasion de faire en étudiant diverses réactions de l'acide sulfureux, avaient laissé des doutes dans mon esprit touchant l'exactitude du dernier résultat, et je me suis décidé à reprendre cette question.

L'expérience m'a prouvé que j'avais eu raison de considérer comme incomplètes les recherches antérieures, et je vais exposer ici les résultats nouveaux que j'ai obtenus.

---

(1) Heeren, Berthier, Buignet.

(2) Buignet, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXXVI, p. 321.

(3) *Voir* Berthier, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LI, p. 79, et Buignet, *loco citato*.

II.

Réaction de l'acide sulfureux sur le peroxyde de fer hydraté.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer, celui-ci se dissout et l'on obtient une liqueur acide, d'un rouge foncé et possédant une forte odeur d'acide sulfureux. Cette odeur d'acide sulfureux et cette réaction acide peuvent être constatées alors même que le dégagement du gaz a été arrêté avant la disparition complète de l'oxyde.

L'analyse a démontré qu'une dissolution obtenue dans ces dernières conditions, c'est-à-dire en présence d'un léger excès de peroxyde de fer, renferme pour 3 équivalents d'acide sulfureux un seul équivalent de peroxyde de fer.

En effet, 1 volume d'une semblable dissolution, contenant 0,61 de peroxyde de fer, traitée par une liqueur titrée d'iode, a absorbé $2^{gr},85$ d'iode. Ces deux poids, divisés chacun par leur équivalent respectif, ont donné des nombres qui sont entre eux comme 1 : 3 ; comme on sait que chaque équivalent d'iode absorbé correspond à un équivalent d'acide sulfureux oxydé, et que les sels de fer, quel que soit leur état d'oxydation, n'absorbent pas l'iode, on peut conclure de ces résultats que la dissolution contient les éléments du sulfite neutre de peroxyde de fer :

$$3\,(SO^2)\,Fe^2O^3,$$

sel que l'on n'a pas encore obtenu à l'état de siccité.

Cette liqueur possède, comme je l'ai déjà dit, une couleur rouge foncée ; mais elle ne peut être conservée en cet état. Si on ferme exactement le flacon qui la contient, la couleur rouge ne tarde pas à disparaître et elle est rempla-

cée, du jour au lendemain, par la teinte vert pâle des sels de fer au *minimum*. La composition de la liqueur est alors complétement changée; le sel primitif est remplacé par deux sels nouveaux : le dithionate et le sulfite de protoxyde de fer. Ces deux sels sont les seuls produits de la réaction; ils se forment par équivalents égaux, d'après l'équation suivante :

$$3(SO^2), Fe^2O^3 = SO^2, FeO + S^2O^5, FeO.$$

J'ai fait un grand nombre d'expériences pour établir cette formule et déterminer d'une manière précise la nature et la quantité des différents produits formés, et toutes m'ont donné des résultats identiques. Je rapporterai avec détail une de ces expériences, afin de bien faire comprendre la marche analytique que j'ai suivie. Du reste, je n'ai fait qu'appliquer une fois de plus les principes de dosage des mélanges des composés oxygénés du soufre, qui ont été indiqués par M. Fordos et par moi (*Annales de Chimie et de Physique*, t. IX, page 105).

Dans l'analyse dont je vais donner ici les détails, j'ai opéré sur 5 grammes de fer métallique transformé en peroxyde, et cette masse de peroxyde a été traitée par la quantité d'acide sulfureux strictement nécessaire pour en obtenir la dissolution complète.

Cette dissolution obtenue, on a bouché exactement le flacon qui la contenait et qui était presque entièrement rempli; puis on l'a abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures.

Ce temps a suffi pour que la décoloration fût complète; on a alors procédé à l'analyse.

La liqueur a été divisée en deux parties égales au moyen d'une éprouvette graduée.

La première partie a été acidulée par l'acide chlorhydrique, puis traitée par un excès de chlorure de baryum. On a obtenu ainsi un premier précipité de sulfate de baryte; ce

précipité pesait 0,462 et représentait l'acide sulfurique existant tout formé dans les liqueurs.

La seconde partie a été traitée par une dissolution alcoolique d'iode jusqu'à coloration, afin de transformer en acide sulfurique tout l'acide sulfureux libre ou combiné qu'elle pouvait contenir. Cette nouvelle quantité d'acide sulfurique est venue s'ajouter à celle qui existait déjà dans les liqueurs avant l'action de l'iode. On a précipité le tout par le chlorure de baryum, le précipité de sulfate de baryte pesait $5^{gr},5$. En déduisant de ce poids 0,462, imputable à l'acide sulfurique dosé dans l'expérience précédente, on a un reste de 5,038 représentant l'acide sulfureux.

Enfin les liqueurs filtrées et celles résultant du lavage du précipité précédent, réunies et additionnées d'eau régale et d'un excès de chlorure de baryum, ont été évaporées à siccité, puis reprises par l'eau. Elles ont alors donné une troisième quantité de sulfate de baryte, qui représentait le soufre contenu dans la liqueur à l'état d'acide dithionique. Ce nouveau précipité pesait $10^{gr},02$.

Avant de déduire les conséquences qui découlent de l'examen comparatif de ces différents dosages, je crois utile d'appeler l'attention sur une coïncidence qui en démontre l'exactitude.

Chacun de ces dosages correspond à une quantité de liqueur contenant $2^{gr},5$ de fer métallique. Or la totalité du sulfate de baryte fourni par ces trois dosages est sensiblement égale à celle que produirait un poids de sulfite neutre de peroxyde de fer qui contiendrait également 2,5 de fer.

Cette quantité de sulfite donnerait

$15^{gr},621$ de sulfate de baryte.

On a obtenu

$15^{gr},520$ de sulfate de baryte.

En calculant maintenant chacun des dosages de cette analyse, pris séparément en le rapportant à celui des acides du soufre auquel il correspond, on obtient les rapports suivants :

Soufre à l'état d'acide sulfureux...	1	= 1 équivalent.
Soufre à l'état d'acide dithionique.	1,988	= 2 équivalents.
Soufre à l'état d'acide sulfurique..	0,090	=

Il n'y a évidemment dans cette expérience que deux sels que l'on puisse faire intervenir dans la réaction fondamentale, le dithionate et le sulfate; la proportion de l'acide sulfurique est si faible, qu'elle peut être négligée. Les résultats obtenus prouvent donc que les deux tiers du soufre contenu dans l'acide sulfureux employé se retrouvent à l'état de dithionate, l'autre tiers est resté à l'état de sulfite de protoxyde de fer.

Or si l'on se rappelle que dans les premiers moments de la dissolution il ne s'était formé que du sulfite de peroxyde de fer, on comprendra que ce sel, dans la seconde partie de l'expérience, a éprouvé spontanément un véritable dédoublement, qui peut se représenter, comme je l'ai déjà dit, par l'équation suivante :

$$3\,(SO^2),\,Fe^2O^3 = SO^2,\,FeO + S^2O^5,\,FeO.$$

Quant à l'acide sulfurique, dont la proportion est insignifiante, sa présence doit être attribuée à des causes accidentelles, parmi lesquelles je placerai au premier rang l'action presque inévitable de l'air qui sulfatise avec la plus grande facilité le sulfite de protoxyde de fer.

J'ai, à diverses reprises, varié les conditions de l'expérience, et toujours j'ai obtenu la même réaction; j'ai constaté aussi que l'addition d'un grand excès d'acide sulfureux à la dissolution du sulfite de peroxyde de fer ne modifie en rien les résultats.

III.

On voit par ce qui précède que l'action de l'acide sulfureux sur le peroxyde de fer libre donne des résultats bien différents de ceux qui résultent de l'action de l'acide sulfureux et des sulfites sur les sels de fer peroxydés.

C'est qu'en effet ces deux actions, qui sont parfaitement distinctes, ont été confondues à tort.

L'action de l'acide sulfureux sur le peroxyde de fer peut se diviser en deux phases : il se forme d'abord du sulfite de peroxyde de fer ; puis ce sulfite se dédouble spontanément et à la température ordinaire en deux nouveaux sels.

Dans cette expérience, chaque équivalent de peroxyde de fer absorbe 3 équivalents d'acide sulfureux.

L'action de l'acide sulfureux et des sulfites sur les persels de fer est tout autre : c'est une simple oxydation de l'acide sulfureux occasionnée par la réduction du persel de fer, et, comme l'a démontré M. Buignet pour le perchlorure de fer, chaque équivalent d'acide sulfureux réduit 1 équivalent de chlorure, et le produit est toujours un sulfate.

J'ai constaté l'exactitude de ce fait et j'ai observé en outre qu'on le reproduit exactement lorsque, au lieu d'employer le perchlorure de fer, on opère sur le sulfate de peroxyde de fer.

Il y a donc là une anomalie apparente. Dans les deux cas il y a réduction, mais cette réduction ne se produit pas dans les mêmes conditions. Cette différence d'action de la part d'un même agent sur des corps si rapprochés par leurs fonctions chimiques étonnera au premier abord; cependant on pourrait citer des faits analogues sans sortir des réactions de l'acide sulfureux; ne sait-on pas déjà que cet acide fournit du soufre et des hyposulfites, en réagissant sur les sulfures alcalins, tandis que, mis en présence de l'acide sulfhydrique, il produit du soufre et de l'acide pentathionique. Les conditions de l'expérience sont semblables

en apparence, et pourtant les résultats sont modifiés par l'influence du milieu, acide dans un cas, neutre dans l'autre.

Avant de passer à un autre ordre d'idées, il me reste encore quelques mots à dire touchant la réduction des persels de fer par l'acide sulfureux et les sulfites. M. Buignet a fait voir, entre autres résultats, que les acides libres présentent un obstacle réel à cette réduction, et en s'appuyant d'un côté sur cette action défavorable des acides, et de l'autre sur ce que la réduction des persels de fer est toujours précédée de l'apparition d'une coloration rouge foncée analogue à celle que possède la dissolution du sulfite de peroxyde de fer, il en a conclu que la production de ce sulfite est la condition préalable de cette réduction, et que toutes les causes qui peuvent s'opposer à la production de ce sel doivent entraver la marche du phénomène.

Ainsi la réduction, qui est complète lorsqu'on emploie des équivalents égaux de sulfite de soude et de perchlorure de fer, n'est que partielle lorsqu'on emploie de l'acide sulfureux libre, et devient presque nulle en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique libre.

Tous ces faits sont parfaitement exacts, mais l'interprétation qu'on leur donne ne me paraît pas aussi irréprochable.

Je ne crois pas que la formation d'un sulfite soit la condition indispensable de la réduction. Si le sulfite de peroxyde de fer prenait naissance à un moment quelconque de la réaction, il est probable que ce sel, une fois formé, se dédoublerait de la manière qui lui est propre et formerait du dithionate. Or lorsqu'on se place dans les conditions les plus favorables à la réduction, c'est-à-dire lorsqu'on traite le perchlorure neutre de fer par 1 équivalent de sulfite de soude également neutre, on n'obtient que du sulfate. Il me semble donc qu'il faut chercher une autre cause à l'obstacle qu'oppose la présence des acides à la réduction des persels

de fer par l'acide sulfureux; il y a peut-être quelque analogie entre ce phénomène et la résistance à la décomposition que présente l'eau oxygénée en présence des acides.

Quant à la coloration rouge des liqueurs à un certain instant de l'opération, je ne la considère pas non plus comme une preuve de la formation du sulfite de peroxyde de fer; je serais plutôt tenté de l'attribuer à la production passagère d'un sel de fer moins oxydé que le peroxyde; peut-être l'oxyde intermédiaire qui entre, suivant M. Barreswil, dans la composition de l'encre et qui communique une coloration violette si belle, mais si instable, à la dissolution d'hyposulfite de soude que l'on traite par la dissolution de perchlorure de fer.

On comprendrait alors pourquoi, avec les sulfites, la coloration rouge est d'autant plus intense que la réduction est plus rapide.

IV.

Préparation de l'acide dithionique.

Quoi qu'il en soit, le dédoublement du sulfite de peroxyde de fer se produit d'une manière tellement nette dans les conditions où je l'ai étudié, que je n'hésite pas à en proposer l'application pour la préparation dans les laboratoires de l'acide dithionique et des dithionates.

Cette préparation se divisera en trois opérations :

1° La dissolution du peroxyde de fer dans l'acide sulfureux;

2° La réduction spontanée de cette dissolution;

3° Le traitement de la liqueur ferreuse et la séparation de l'acide dithionique.

Après ce qui a été dit précédemment, il me reste peu de chose à ajouter relativement à la dissolution du peroxyde

de fer dans l'acide sulfureux. Cette dissolution ne présente aucune difficulté; elle devra être faite à froid, car j'ai constaté que le pouvoir dissolvant de l'acide sulfureux diminue à mesure que la température du liquide s'élève; il est presque nul dans la liqueur bouillante.

Pendant cette dissolution, il faut éviter autant que possible l'accès de l'air dans le flacon.

Il faut aussi que le gaz soit exactement lavé, car si le gaz employé contenait de l'acide sulfurique, cet acide dissoudrait une certaine quantité de l'oxyde pour former du sulfate de peroxyde de fer, et l'acide sulfureux en réagissant sur ce sulfate serait détruit en partie.

Lorsque le peroxyde de fer sera parfaitement dissous, on abandonnera la liqueur à elle-même dans un flacon bouché, comme je l'ai dit au § II, jusqu'à ce qu'elle soit décolorée. Cette décoloration exigera de vingt-quatre à trente-six heures, suivant la quantité d'oxyde que l'on aura traité.

Je n'ai pas à revenir sur la composition de cette liqueur décolorée; on sait qu'elle est formée d'une forte proportion de dithionate ferreux mêlé à du sulfite et à une petite quantité de sulfate de protoxyde de fer. Il sera toujours facile, en partant de cette liqueur, de préparer l'acide dithionique ou tout autre dithionate. On la traitera par de l'eau de baryte ou un lait de chaux; ces alcalis sépareront l'acide dithionique des autres acides qui l'accompagnent; ils précipiteront le fer à l'état de protoxyde, et les acides sulfureux et sulfurique à l'état de sulfite et de sulfate de chaux ou de baryte. L'acide dithionique, au contraire, dont tous les sels sont solubles, restera seul en dissolution, combiné à la baryte ou à la chaux suivant l'alcali qui aura été employé. Ces deux sels cristallisant facilement, il suffira de filtrer la dissolution et de l'évaporer convenablement pour obtenir l'un ou l'autre de ces deux sels à l'état de pureté.

Lorsqu'on voudra préparer l'acide libre ou un dithionate métallique, on traitera directement la liqueur barytique ou calcique avant toute évaporation ou cristallisation par l'acide sulfurique ou un sulfate approprié. Du reste, toutes ces manipulations rentrent dans les données élémentaires, sur lesquelles je crois inutile d'insister ici. Elles ne diffèrent en rien de celles qui sont indiquées dans tous les Traités de Chimie pour la séparation de l'acide dithionique du dithionate de manganèse.

J'ai préparé avec la plus grande facilité, au moyen du peroxyde de fer hydraté, des quantités considérables de dithionate de chaux cristallisé. Ce sel, décomposé par la chaleur, perdait exactement la moitié de son poids; il avait donc la composition du dithionate de chaux ordinaire :

$$S^2O^5, CaO, 4(HO).$$

Au moyen de ce procédé, on retire toujours à l'état d'acide dithionique les deux tiers du soufre contenu dans l'acide sulfureux employé; l'autre tiers reste à l'état de sulfite et est perdu. Il serait possible d'éviter en partie cette perte en ajoutant à la liqueur ferreuse, portée à l'ébullition, une petite quantité de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. Ce manganèse transformerait une certaine quantité du sulfite de protoxyde de fer qu'elle contient en dithionate. On pourrait aussi exposer quelque temps la liqueur ferreuse à l'action de l'air; le sulfite ferreux absorberait l'oxygène et formerait un sulfite de peroxyde de fer qui, en se dédoublant, augmenterait la quantité de dithionate; cela se produirait surtout si les liqueurs contenaient un excès d'acide sulfureux. Mais, disons-le tout de suite, l'augmentation du produit n'indemniserait pas du temps perdu, d'autant plus que dans ce cas la transformation du sulfite n'est que partielle. Afin de vérifier ce dernier

point, j'ai exposé à l'action de l'air une dissolution acide de sulfite de protoxyde de fer et je n'ai transformé en acide dithionique que le tiers environ du sulfite qu'elle contenait.

En résumé, le nouveau procédé exige les mêmes manipulations que l'ancien; mais il offre bien plus de sûreté dans les résultats. C'est ce qui m'a engagé à le conseiller.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Par M. Adolphe WURTZ.

Nouvelles recherches sur la cocaïne; par M. Wöhler (1).

Lorsqu'on chauffe la cocaïne (2) avec de l'acide chlorhydrique, elle éprouve une métamorphose très-simple et très-remarquable; elle se dédouble en acide benzoïque et en une base nouvelle pour laquelle M. Wöhler propose le nom d'*ecgonine* (de ἔκγονος, rejeton). D'après l'analyse de son sel de platine, cette base renferme $C^{18}H^{16}AzO^{6}$. Cette formule permet de se rendre compte du dédoublement qu'éprouve la cocaïne sous l'influence de l'acide chlorhydrique et qui est exprimé par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{32}H^{20}AzO^{8}}_{\text{Cocaïne.}} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{18}H^{16}AzO^{6}}_{\text{Ecgonine.}}$$

Pour obtenir l'ecgonine, il suffit de chauffer pendant

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 479 (nouvelle série, t. XLV); mars 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 479.

quelques heures à 100°, dans un tube scellé, une solution de cocaïne dans l'acide chlorhydrique concentré, de séparer l'acide benzoïque solidifié après le refroidissement et d'évaporer la liqueur. Il se dépose d'abord une petite quantité d'acide benzoïque et puis du chlorhydrate d'ecgonine.

D'après les expériences de M. Lossen, le mode de préparation le plus avantageux de la cocaïne est le suivant : On fait digérer les feuilles de coca pendant plusieurs heures avec de l'eau de pluie entre 60 et 80°, on décante la liqueur et on répète le même traitement.

On précipite ensuite les solutions aqueuses avec de l'acétate de plomb, on filtre, on sépare l'excès du sel de plomb en ajoutant à la liqueur une solution saturée de sulfate de soude, on filtre de nouveau et on concentre la liqueur au bain-marie. On la rend ensuite alcaline avec du carbonate de soude, et on l'agite avec de l'éther. Après avoir renouvelé quatre à six fois le traitement par l'éther, on distille les liqueurs éthérées réunies. Par l'évaporation spontanée du résidu on obtient une cristallisation de cocaïne impure. On la triture avec de l'eau froide pour séparer des matières colorantes et on achève la purification comme l'a indiqué M. Niemann (1). Les cristaux de cocaïne paraissent appartenir au système rhombique.

En épuisant le coca par l'alcool amylique, on y a découvert une nouvelle base qui est liquide, et pour laquelle M. Wöhler propose le nom de *hygrine* (de ὑγρος, liquide). Elle passe à la distillation avec l'eau et son odeur rappelle celle de la triméthylamine. Elle possède une forte réaction alcaline, mais sa saveur n'est pas amère. Elle fait naître un brouillard blanc avec l'acide chlorhydrique. Son chlorhydrate est cristallisable, mais déliquescent. Avec le bichlorure de platine elle forme un précipité floconneux. Elle n'est pas vénéneuse.

---

(1) *Loco citato.*

Sur l'acide perchlorique, ses hydrates et quelques-uns de ses sels; par M. Henry J.-E. Roscoe (1).

Le meilleur procédé de préparation de l'acide perchlorique est le suivant:

Une quantité considérable d'acide hydrofluosilicique est portée à l'ébullition avec du chlorate de potasse. Pour une quantité d'acide hydrofluosilicique obtenue avec 1 kilogr. de spath fluor, on prend 600 grammes de $KClO^3$ (2). Après le refroidissement, la liqueur limpide est décantée et concentrée par l'ébullition, ce qui occasionne un nouveau dépôt de fluorure double de silicium et de potassium La concentration est continuée jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches d'acide perchlorique, et la liqueur est distillée ensuite. Dans ces conditions la décomposition de l'acide chlorique s'accomplit tranquillement.

On débarrasse le produit obtenu d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique au moyen du perchlorate d'argent et du perchlorate de baryte.

4 kilogrammes de chlorate de potasse ont donné environ 500 grammes d'acide concentré pur, et formant un liquide incolore dense, offrant une grande ressemblance avec l'acide sulfurique concentré.

Avec cet acide aqueux, on a obtenu d'abord l'acide perchlorique cristallin de Sérullas, qui est un hydrate, et puis l'acide pur $Cl\Theta^4H$, qui n'était pas encore connu. Ces produits prennent naissance dans les circonstances suivantes :

Lorsqu'on chauffe l'acide aqueux dans une cornue avec

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 346 (nouvelle série, t. XLV); février 1862.

(2) $K = 39$. $Cl = 35,5$. $\Theta = 16$.

quatre fois son volume d'acide sulfurique concentré, une décomposition se manifeste à 110°, des vapeurs blanches épaisses se dégagent et une liqueur jaune et mobile se condense dans le récipient. Peu à peu la température s'élève jusqu'à 200° et, à ce moment, il passe des gouttes oléagineuses épaisses qui, en se mêlant avec la liqueur jaune, se concentrent en une masse cristalline. Les liquides, aussi bien que les cristaux, renferment toujours une quantité assez notable d'acide sulfurique dont il faut les débarrasser par une nouvelle distillation.

Chauffés à 110° dans une cornue, les cristaux dont il vient d'être question éprouvent une décomposition tout à fait semblable et donnent d'abord un liquide mobile jaune, puis, à 200°, un liquide oléagineux, lequel, mêlé au premier, régénère les cristaux. On obtient les mêmes cristaux en interrompant la distillation et en ajoutant de l'eau au produit distillé.

Acide perchlorique, $Cl\,\Theta^4\,H$. — C'est le liquide mobile qui passe le premier à la distillation. On l'obtient plus facilement par le procédé suivant : On distille 1 partie de perchlorate de potasse avec 4 parties d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que les gouttes qui passent ne se solidifient plus dans le récipient. Avec 100 grammes de perchlorate on obtient ainsi 14 grammes de cristaux qui renferment encore de l'acide sulfurique. On les fond, on les introduit dans une petite cornue et on chauffe avec précaution. A 110° la décomposition indiquée plus haut se manifeste ; des vapeurs blanches épaisses, exhalant une forte odeur de chlore, se dégagent et se condensent en un liquide mobile jaune ou jaune-brunâtre. Par une distillation lente et ménagée, on l'obtient incolore. On cesse la distillation dès qu'il apparaît des cristaux dans le col de la cornue.

Le liquide ainsi obtenu attire l'eau avec une avidité extrême. On doit le conserver dans des vases hermétique-

ment bouchés. Le mieux est, en raison de la facilité avec laquelle il fait explosion, de le conserver dans des ampoules terminées en longues pointes.

Ce corps est l'acide perchlorique normal ClO^4H. A l'état de pureté, c'est un liquide incolore d'une densité de 1,782 à 15°,5. Sa vapeur est transparente et incolore, mais forme avec l'air des vapeurs blanches épaisses. Lorsqu'on le verse goutte à goutte dans l'eau, il fait entendre un sifflement et le liquide s'échauffe. Une goutte d'acide perchlorique, versée sur du papier ou du bois, produit immédiatement une explosion avec dégagement de lumière. L'action du charbon de bois est encore plus violente et produit une détonation comparable à celle du chlorure d'azote.

L'action de l'acide perchlorique sur l'alcool est remarquable en ce sens que les deux corps se mêlent tranquillement en s'échauffant : lorsqu'on chauffe, il distille de l'éther. Une seule fois on a produit une explosion par l'addition de la première goutte d'acide perchlorique à environ 2 grammes d'alcool. Par contre il y a toujours explosion lorsqu'on projette de l'acide perchlorique dans de l'éther anhydre. Cet acide ne doit être manié qu'avec une extrême prudence; une goutte déposée sur la peau y produit des ulcères douloureux qui ne guérissent qu'au bout de quelques mois.

Lorsqu'on chauffe l'acide incolore, il prend une teinte de plus en plus foncée et finit par devenir opaque.

Dans une expérience, lorsqu'on a continué la distillation, il s'est produit tout d'un coup une explosion qui a brisé le récipient. Le liquide restant est devenu immédiatement incolore et s'est pris par le refroidissement en cristaux qui renfermaient 87,76 pour 100 de ClO^4H.

L'acide perchlorique se décompose spontanément au bout de quelques jours, même lorsqu'on le conserve dans l'obscurité. Il se colore peu à peu et se décompose subitement avec explosion au bout de huit ou quinze jours.

Monohydrate de l'acide perchlorique, $Cl\Theta^4H + H^2\Theta$. — C'est l'acide solide découvert par Serullas.

Jusqu'ici on l'a pris généralement pour l'acide pur, $Cl\Theta^4H$, quelquefois pour l'acide anhydre. Pour l'obtenir pur, on ajoute à l'acide concentré pur assez d'eau pour que le mélange se prenne en masse par le refroidissement. Les cristaux, ainsi obtenus, sont ordinairement colorés en jaune, mais ils blanchissent à la lumière. Ils sont quelquefois très-beaux et très-volumineux, surtout lorsqu'ils ont été obtenus par le refroidissement d'un acide aqueux renfermant un excès d'eau.

Exposés à l'air, ces cristaux répandent des fumées blanches et tombent en déliquescence. Ils fondent à 50°. La densité de l'acide liquide est = 1,811 à 50°.

L'acide perchlorique cristallisé se dissout dans l'eau avec production de chaleur. Il réagit moins énergiquement sur les matières organiques que l'acide pur, pourtant il enflamme le bois et le papier, surtout à l'état liquide.

Acide perchlorique aqueux. — Aucun autre acide ne montre de telles différences suivant qu'il est pur ou combiné avec de l'eau. Ainsi l'acide perchlorique pur, liquide, mobile et fumant, ressemble à l'acide azotique; le monohydrate se présente en cristaux incolores; l'acide aqueux, liquide, épais et possédant un point d'ébullition élevé et constant, ressemble à l'acide sulfurique.

Lorsqu'on soumet à la distillation une solution étendue d'acide perchlorique, il passe d'abord de l'eau; puis la température s'élève peu à peu jusqu'à 203° : il passe alors un acide d'une composition constante, qui renferme 71,6 pour 100 d'acide $Cl\Theta^4H$.

Le même acide reste, lorsqu'on distille le monohydrate. Sa composition ne répond pas exactement à la formule

$$Cl\Theta^4H + 2H^2\Theta,$$

qui exigerait 73,63 d'acide normal. Ainsi, soit que l'on concentre l'acide perchlorique étendu d'eau, soit qu'on distille l'acide solide, on obtient un acide aqueux dont le point d'ébullition est constant et situé à 203°.

Le perchlorate d'ammonium $Cl(AzH^4)\Theta^4$ est anhydre et isomorphe avec le sel de potassium, comme M. Mitscherlich l'a montré. Il n'est pas déliquescent et peut être obtenu en gros cristaux.

En dissolvant du carbonate de cuivre dans l'acide perchlorique, en sursaturant par l'ammoniaque et en versant au-dessus de la solution une couche d'alcool, on obtient des cristaux bleu foncé qui constituent du perchlorate de cuprammonium

$$2\,AzH^4\Theta\,CuCl\Theta^4 = \left.\begin{matrix} Cl\Theta^3 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} AzH^3Cu \\ H \end{matrix}\right\}\Theta.$$

Ces cristaux ne sont pas déliquescents et se convertissent à l'air en une poudre verte.

Perchlorate ferreux $FeCl\Theta^4 + 3H^2\Theta$. — Cristaux verdâtres, très-déliquescents, obtenus en dissolvant le fer dans l'acide perchlorique. Ne perdent leur eau ni dans le vide ni à 100°.

Perchlorate mercureux $Hg^2Cl\Theta^4 + 3H^2\Theta$. — Sel très-déliquescent, obtenu en dissolvant l'oxyde mercureux dans l'acide perchlorique.

Perchlorate de plomb $2(PbCl\Theta^4) + 3H^2\Theta$. — Sel très-déliquescent, obtenu en dissolvant le carbonate de plomb dans l'acide perchlorique.

Sur la benzine monobromée (monobromobenzine);
par M. R. Fittig (1).

M. Couper a montré, il y a quelques années (2), qu'on peut obtenir la monobromobenzine par l'action du brome sur la benzine. Pour préparer de grandes quantités de ce corps, on opère comme il suit.

On fait un mélange de benzine et de brome dans le rapport de 1 équivalent du premier et de 2 équivalents du second corps, et on abandonne ce mélange à lui-même pendant huit jours, à la température ordinaire. On lave ensuite le produit à l'eau et à la potasse caustique et on le soumet à la distillation. Indépendamment de la benzine non attaquée et d'une petite quantité de dibromobenzine solide, on obtient ainsi de la monobromobenzine bouillant de 152 à 154°, et dont le poids s'élève aux trois quarts de celui de la benzine employée.

La monobromobenzine est un corps très-indifférent, qu'on peut faire bouillir pendant des journées entières avec de la potasse caustique sans qu'il éprouve une décomposition. Elle ne réagit ni sur le cyanure de potassium, ni sur l'acétate d'argent (Couper), ni sur l'acétate de potasse en solution alcoolique.

Mais le sodium la décompose assez énergiquement en mettant à nu le corps $C^{12}H^{10}$, qu'on peut considérer comme le radical phényle $\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\}$.

Pour préparer ce corps, on mêle la monobromobenzine avec son volume d'éther anhydre et on ajoute du sodium. La réaction commence immédiatement, et l'éther entre en ébullition. Lorsqu'elle est terminée, on épuise le tout avec de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXI, p. 361 (nouvelle série, t. XLV); mars 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LII, p. 309.

l'éther et on distille les liqueurs éthérées. Il reste un liquide jaune oléagineux, qui passe à une température élevée et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Celle-ci est exprimée entre du papier et dissoute dans l'alcool qui la laisse déposer en cristaux.

Le phényle cristallise en grandes lames incolores, transparentes, cassantes et douées d'un éclat magnifique.

Insoluble dans l'eau, il se dissout assez facilement dans l'alcool et dans l'éther chauds. Il fond à 70°,5 et bout à environ 245°.

On sait qu'en traitant l'hydrate de phényle par le perbromure de phosphore, M. Riche (1) a obtenu récemment un corps offrant la même composition que la monobromobenzine.

Elle paraît être non pas identique, mais isomérique avec ce corps : car le sodium, en réagissant sur le produit de M. Riche, régénère de la benzine, tandis que la monobromobenzine donne du phényle dans les mêmes circonstances.

Sur les acides pipérique et hydropipérique;
par M. G.-C. Foster.

L'acide pipérique a été obtenu par MM. Babo et Keller en décomposant la pipérine par une solution acoolique de potasse. M. Strecker lui attribue la formule

$$C^{12}H^{10}O^{4}\ (2).$$

Cette formule est adoptée par l'auteur, et est déduite de l'analyse de l'acide et de quelques-unes de ses combinaisons.

---

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 586.
(2) C = 12. H = 1. O = 16.

L'acide pipérique se forme très-facilement lorsqu'on dissout dans l'alcool concentré et bouillant un mélange de parties égales de pipérine et de potasse solide et qu'on chauffe la solution en vase clos pendant cinq à six heures à 100°.

Le pipérate de potassium renferme $C^{12}H^{9}KO^{4}$; celui de barium, qui a été purifié par cristallisation du sein de l'eau bouillante, renferme $C^{12}H^{9}BaO^{4}$.

L'acide pipérique n'est point réduit par l'acide iodhydrique. Mais lorsqu'on le soumet à l'action de l'hydrogène naissant, il fixe 2 atomes d'hydrogène et se convertit en un nouvel acide qu'on a nommé *hydropipérique*.

Pour préparer cet acide, on verse sur l'amalgame de sodium une solution de pipérate de potassium. L'action terminée, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution alcaline : l'acide hydropipérique se sépare sous forme de gouttes oléagineuses qui se solidifient graduellement. On le purifie en le dissolvant dans une grande quantité d'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles fines soyeuses.

L'acide hydropipérique fond à 63 ou 64° et se solidifie à environ 56°. Quelquefois il demeure liquide à une température inférieure, mais alors il se solidifie brusquement dès qu'on le touche avec une baguette. Il ne paraît pas être volatil sans décomposition. Il est très-peu soluble dans l'eau bouillante, mais il s'y dissout assez pour lui communiquer une légère réaction acide et la propriété de précipiter par l'acétate de plomb. Il est plus soluble dans l'eau bouillante et s'en sépare en partie sous forme d'une huile, en partie à l'état cristallisé. Il se dissout dans l'alcool en toutes proportions, et est de même très-soluble dans l'éther, qui le laisse déposer par l'évaporation spontanée en cristaux durs un peu confus.

La composition de l'acide hydropipérique est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{4}.$$

L'acide sulfurique concentré donne avec l'acide hydropipérique une coloration rouge de sang; l'acide nitrique fumant agit de même; l'acide nitrique étendu de son volume d'eau attaque, à une douce chaleur, l'acide hydropipérique en donnant une solution qui, additionnée d'eau, laisse déposer un acide nitrogéné demi-fluide. Chauffé avec un excès de potasse, l'acide hydropipérique laisse dégager une grande quantité de gaz et donne un résidu qui paraît renfermer un acide $C^7H^6O^4$, obtenu par MM. Foster et Mathiessen, en distillant l'acide hémipinique et que M. Strecker a obtenu postérieurement en chauffant l'acide pipérique avec un excès de potasse. En terminant, M. Foster décrit l'hydropipérate d'ammonium $C^{12}H^{11}(AzH^4)O^4$; un hydropipérate de potassium avec excès d'acide

$$C^{12}H^{11}KO^4 + C^{12}H^{12}O^4;$$

l'hydropipérate de calcium $C^{12}H^{11}CaO^4$ $(+ H^2O?)$; enfin les hydropipérates de barium et d'argent qui sont anhydres. Ce dernier constitue un précipité cristallin presque insoluble dans l'eau froide.

L'hydropipérate d'éthyle a été préparé en saturant de gaz chlorhydrique une solution alcoolique d'acide hydropipérique et en chauffant à 130°, pendant quatre à cinq heures; le produit a été évaporé au bain-marie et le résidu a été lavé avec une solution étendue de potasse caustique. On a obtenu ainsi un liquide brun, plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide. On l'a purifié en le dissolvant dans l'éther et en décolorant par le charbon animal.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches sur les effets thermiques des fluides en mouvement par MM. William Thomson et Joule (1).

Lues à la Société Royale de Londres le 16 juin 1853 et le 15 juin 1854.

MM. William Thomson et Joule ont tenté d'appliquer aux gaz la méthode d'investigation proposée par M. Thomson dans le Mémoire dont le dernier cahier de ces *Annales* contient un extrait. L'appareil dont ils ont fait usage diffère un peu par sa construction de celui que M. Thomson avait imaginé en premier lieu, mais il repose exactement sur les mêmes principes. Une pompe à simple effet, mue par une machine à vapeur, chassait incessamment un gaz dans un serpentin de cuivre, de 5 centimètres de diamètre intérieur et de 10 à 11 mètres de longueur, uni par un tube de même diamètre à un second serpentin tout pareil. Chacun des deux serpentins était suspendu dans l'intérieur d'un vase de $1^{m},20$ de diamètre, rempli d'eau froide. Le tube de jonction portait latéralement un orifice à robinet par où on pouvait faire échapper le gaz en totalité ou en partie, si on le jugeait convenable. Le second serpentin était terminé par une douille sur laquelle on pouvait fixer un tuyau d'échappement quelconque. Un petit manomètre à air comprimé faisait connaître la pression du gaz antérieure à l'écoulement.

Une première série d'expériences a eu pour objet non des mesures, mais l'étude ou la démonstration des phénomènes calorifiques qui accompagnent l'écoulement d'un gaz comprimé par un orifice étroit. Sur l'extrémité du second serpentin on a fixé une plaque mince de cuivre percée en son centre d'un trou de $1^{mm},2$ de diamètre. La pompe étant mise en mouvement et donnant vingt-sept coups de piston par minute, la pression au voisinage de l'orifice s'est élevée à $8^{atm},4$; à partir de ce moment elle est devenue invariable, l'écoulement compensant exactement l'introduction du gaz par la pompe. On a pu obtenir un écoulement constant sous des pressions moindres en laissant échapper une partie de l'air par le robinet placé entre les deux serpentins. Un thermomètre sensible, dont le réservoir n'avait pas tout à fait 4 millimètres de diamètre, étant placé devant l'orifice, le froid produit par l'expansion du gaz et la création de la force vive dont ses molécules étaient animées, a été rendu sensible par les observations suivantes :

PRESSION dans le serpentin.	TEMPÉRATURE DE L'AIR		REFROIDISSEMENT.
	dans le serpentin.	au delà de l'orifice.	
atm 8,4	22°	8°,58	13°,42
4,9	22	11,65	10,35
2,1	22	16,25	5,75

La boule du thermomètre étant placée au milieu d'un tube conique de gutta-percha, de telle façon qu'il ne restât entre la boule et le tube qu'un passage très-étroit, la portion du courant d'air qui s'est engagée dans ce passage a perdu toute sa force vive par frottement et a dégagé ainsi

une quantité de chaleur que les élévations de température suivantes ont rendue sensible :

PRESSION dans le serpentin.	TEMPÉRATURE DU GAZ dans le serpentin.	TEMPÉRATURE DU GAZ dans le tube de gutta-percha.	ÉCHAUFFEMENT dû au frottement.
atm 8,4	22°	45°,75	23°,75
4,8	22	39,23	17,23
2,1	22	26,2	4,20

On peut donner diverses formes curieuses à l'expérience qui constate l'échauffement dû à la destruction de la force vive.

1° Si on met l'index et le pouce un peu au-dessus de l'orifice et qu'on les rapproche comme si on voulait pincer le courant d'air entre les doigts, on rencontre une résistance assez grande et on éprouve à l'extrémité des doigts une élévation de température qui ne peut être supportée plus de cinq à six secondes.

2° Le doigt est placé très-près de l'orifice, de manière que l'air s'échappe difficilement entre la pièce de métal et le doigt. On éprouve une sensation de chaleur d'autant plus remarquable qu'on peut s'assurer que l'orifice lui-même est très-froid.

3° On presse de même avec le doigt contre l'orifice un morceau épais de caoutchouc. L'échauffement devient bientôt tel, qu'on ne peut supporter le contact.

Ces divers phénomènes ont montré à MM. Thomson et Joule qu'il était impossible de faire aucune expérience satisfaisante avec un orifice percé en mince paroi et leur ont suggéré l'idée d'y substituer un tampon poreux tel, qu'immédiatement après l'avoir traversé, l'air se trouvât

dans une condition constante. La forme qu'ils ont définitivement adoptée pour cette pièce importante de leurs appareils est la suivante. Un cylindre creux de buis présentait dans son intérieur un rebord sur lequel posait une mince plaque de laiton percée de trous nombreux. Sur cette plaque on plaçait d'abord une certaine quantité de coton, de soie, ou de toute autre matière compressible, ensuite une seconde plaque pareille et on appuyait celle-ci contre un second rebord intérieur au moyen d'un autre cylindre de buis qui se vissait dans le premier. Le tampon poreux ainsi préparé formait un cylindre de 68 millimètres de hauteur sur 37,5 de diamètre. Le système entier était fixé à l'extrémité du second serpentin et défendu contre le contact de l'eau où ce serpentin était plongé par une boîte d'étain remplie de coton, afin d'empêcher toute communication de chaleur par voie de conductibilité.

On a d'abord étudié l'influence perturbatrice des variations de pression qui peuvent survenir dans le serpentin. $24^{gr},75$ de coton ayant été comprimés entre les deux plaques de l'appareil qu'on vient de décrire, la pression dans le serpentin a été portée par le jeu de la pompe à $2^{atm},3$; lorsqu'on a ouvert complétement le robinet du tube de jonction des deux serpentins, elle s'est réduite à $1^{atm},5$. On a eu de la sorte le moyen de faire varier de $\frac{8}{10}$ d'atmosphère la pression d'écoulement. Pour examiner l'influence d'une variation temporaire de pression, on a d'abord laissé le robinet du tube de jonction ouvert jusqu'à ce que la température de l'air après l'écoulement fût devenue invariable, puis on l'a fermé pour le rouvrir au bout de quelques instants et on a noté les variations de température du courant d'air. La longue durée de ces oscillations a été vraiment surprenante : celles qu'on déterminait en fermant le robinet pendant 3,75 secondes duraient de trois à quatre minutes; une fermeture d'une minute produisait des oscillations d'un quart d'heure de durée. On a ensuite opéré

d'une manière inverse. On a fermé le robinet jusqu'à ce que l'état du courant d'air fût devenu invariable, puis on l'a ouvert pendant quelques instants. Les effets obtenus ont été plus marqués encore et ont duré jusqu'à une demi-heure.

Sans s'arrêter à expliquer ces fluctuations de température, ce qui serait assez difficile si on voulait une explication complète, on voit qu'il faut absolument les écarter des expériences. A cet effet on a fait marcher la pompe avec la plus grande régularité possible et on n'a commencé les observations qu'une heure et demie ou deux heures après que la pompe a été mise en train. A partir de ce moment, on a observé de deux minutes et demie en deux minutes et demie la température du bain, celle du courant d'air et la pression indiquée par le manomètre à air comprimé. Le tableau suivant contient les résultats des expériences sur l'air imparfaitement desséché par la chaux vive (contenant environ $\frac{1}{200}$ de son poids de vapeur d'eau).

POIDS ET NATURE de la matière du tampon.	TEMPÉRATURE du bain où plonge le serpentin.	EXCÈS de la pression intérieure sur la pression atmosphérique.	REFROIDISSEMENT observé.	NOMBRE d'expériences dont le résultat moyen est seul indiqué dans ce tableau.
gr 12,38 de coton.	o 17,006	atm 0,43	o 0,108	7
24,75 de coton.	20,125	0,55	0,146	7
Id.	17,744	1,45	0,354	5
37,58 de soie.............	18,975	1,26	0,365	4
Id.	17,809	2,71	0,707	8
47,95 de bourre de soie....	15,483	4,18	1,110	12
Id.	12,734	4,02	1,033	4(1)

(1) Dans cette dernière expérience l'air ne s'écoulait pas du serpentin directement dans l'atmosphère, mais dans un tube large qui communiquait avec l'atmosphère par un orifice étroit et où la pression était d'environ une atmosphère et demie.

Ainsi un refroidissement constant accompagne l'expansion de l'air dans les conditions des expériences, et ce refroidissement est sensiblement proportionnel à la variation de pression subie par l'air. On a en effet pour le rapport du refroidissement à la pression dans les diverses expériences la série des valeurs

I............	0,251
II...........	0,266
III..........	0,244
IV..........	0,289
V............	0,260
VI..........	0,265
VII.........	0,257
Moyenne. .	0,262

On voit de plus que la température du bain n'exerce pas d'influence sensible.

On a ensuite expérimenté sur l'acide carbonique. Ce gaz a été fourni par un tonneau de bière en pleine fermentation et par conséquent a toujours contenu quelques centièmes d'air atmosphérique. On a supposé que l'effet observé était la somme des effets dus à l'air et à l'acide carbonique du mélange. Cette hypothèse ayant donné des résultats concordants, MM. Thomson et Joule ont résumé dans le tableau suivant les résultats de leurs expériences.

POIDS ET NATURE de la matière du tampon.	TEMPÉRATURE du serpentin.	EXCÈS de la pression intérieure sur la pression atmosphérique.	REFROIDISSEMENT observé.	NOMBRE d'expériences dont le résultat moyen est indiqué dans ce tableau.
gr 12,38 de coton..........	o 18,962	atm 0,40	o 0,459	2
24,75 de coton	20,001	1,26	1,446	4
37,58 de soie........ ...	19,077	2,53	2,938	3
47,95 de bourre de soie...	12,844	4,12	5,049	1

Si l'on prend le rapport du refroidissement à la différence de pression, on trouve, pour les trois premières expériences :

1,147
1,148
1,160

Moyenne. . . . 1,151

et pour la quatrième

1,225

La différence de ces résultats montre que pour l'acide carbonique la température absolue du bain exerce une influence considérable.

Les expériences sur l'hydrogène ont été faites avec un appareil de plus petites dimensions et elles ont indiqué un refroidissement environ treize fois moindre que le refroidissement de l'air dans les mêmes circonstances.

Enfin une dernière série d'expériences a eu pour objet d'examiner spécialement l'influence de la température initiale de l'air. En amenant de la vapeur d'eau dans les bains où les serpentins étaient plongés, on en a maintenu la

température très-voisine de 91°,5, et on a expérimenté tour à tour sur l'air et l'acide carbonique. On a ainsi obtenu les nombres suivants avec le tampon de bourre de soie.

	TEMPÉRATURE initiale du gaz	EXCÈS de la pression intérieure sur la pression atmosphérique.	REFROIDISSEMENT observé.	RAPPORT du refroidissement à la différence des pressions.
Air..................	91°,578	5,10	1°,050	0,206
Acide carbonique,....	91,516	5,10	3,586	0,703

On voit que dans l'un comme dans l'autre cas le froid produit est singulièrement diminué par l'élévation initiale de température.

D'importantes conséquences théoriques découlent de ces expériences.

Si, conservant les notations du Mémoire de M. Thomson analysé dans le cahier précédent de ces *Annales*, on appelle ϖ et ϖ' les pressions du gaz dans le serpentin et à l'extérieur, Π la pression d'une atmosphère, si on désigne de plus par C la chaleur spécifique sous pression constante et par m la fraction 0,26 pour l'air, 1,15 pour l'acide carbonique, la chaleur qu'il faudrait communiquer à l'unité de poids du gaz pour que dans l'expérience sa température demeurât constante, sera exprimée par

$$C m \frac{\varpi - \varpi'}{\Pi}.$$

Si le travail extérieur était nul, cette expression serait l'équivalent calorifique du travail intérieur qui accompagne

la dilatation. Mais comme en réalité le gaz ne suit pas exactement la loi de Mariotte, il y a toujours un travail extérieur sensible égal à

$$\varpi u - \varpi' u',$$

par conséquent négatif, et l'équivalent calorifique du travail intérieur est donc simplement

$$\mathrm{C}m \frac{\varpi - \varpi'}{\Pi} + \mathrm{A}(\varpi u - \varpi' u'),$$

A désignant comme à l'ordinaire l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Si I est ce travail intérieur, on aura

$$\mathrm{AI} = \mathrm{C}m \frac{\varpi - \varpi'}{\Pi} - \mathrm{A}(\varpi' u' - \varpi u).$$

Mais on a, d'après les expériences de M. Regnault, sensiblement

$$\frac{\varpi' u' - \varpi u}{\varpi u} = f \frac{\varpi - \varpi'}{\Pi},$$

f étant égal à 0,00082 pour l'air,
à 0,0064 pour l'acide carbonique,
à —0,00043 pour l'hydrogène.

Ainsi

$$\mathrm{AI} = (\mathrm{C}m - \mathrm{A}f\varpi u) \frac{\varpi - \varpi'}{\Pi} = \mathrm{A}\varpi u \left(\frac{\mathrm{C}m}{\mathrm{A}\varpi u} - f\right) \frac{\varpi - \varpi'}{\Pi}.$$

Réduisant en nombres cette formule, elle devient

$$\mathrm{I} = \varpi u \lambda \frac{\varpi - \varpi'}{\Pi},$$

λ étant égal à 0,0024 pour l'air et à 0,013 pour l'acide carbonique. D'autre part, le travail T que le gaz exercerait en se dilatant sans changer de température et en soulevant

un piston serait exprimé avec une grande approximation, malgré l'inexactitude de la loi de Mariotte, par

$$\varpi u \,\mathrm{l}.\, \frac{\varpi}{\varpi'}.$$

Donc

$$\frac{1}{T} = \lambda \frac{\varpi - \varpi'}{\Pi \,\mathrm{l}.\, \frac{\varpi}{\varpi'}}.$$

Si on suppose $\varpi' = \Pi$ et ϖ peu différent de Π, on a sensiblement

$$\mathrm{l}.\, \frac{\varpi}{\varpi'} = \mathrm{l}.\left(1 + \frac{\varpi - \Pi}{\Pi}\right) = \frac{\varpi - \Pi}{\Pi}$$

et, par suite,

$$\frac{1}{T} = \lambda.$$

Ainsi quand l'air se dilate d'une petite fraction sous une pression voisine de la pression atmosphérique et aux environs de la température de 15°, le travail intérieur est environ $\frac{1}{417}$ du travail extérieur; pour l'acide carbonique dans les mêmes circonstances le rapport du travail intérieur au travail extérieur est de $\frac{1}{77}$. En d'autres termes, si on comprime le gaz d'une petite quantité, la chaleur dégagée est supérieure à l'équivalent calorifique du travail dépensé de $\frac{1}{417}$ pour l'air et de $\frac{1}{77}$ pour l'acide carbonique. Si, au lieu d'une petite compression, on considérait une compression qui réduisît de moitié le volume du gaz, ces fractions deviendraient $\frac{1}{290}$ pour l'air, $\frac{1}{53}$ pour l'acide carbonique. Pour l'hydrogène on n'a pas les données nécessaires à un calcul précis. Cependant M. Thomson déduit de celle de ses expériences qui lui paraît la plus digne de confiance, qu'en passant de la pression d'une atmosphère sous la pression de $4^{\text{atm}},7$, l'hydrogène dégagerait une quantité de chaleur qui n'excéderait que de $\frac{1}{630}$ l'équivalent calorifique du travail dépensé dans la compression. Pour l'air dans les mêmes

circonstances, l'excès serait de $\frac{1}{174}$ et pour l'acide carbonique de $\frac{1}{32}$. Il est remarquable de trouver l'excès dont il s'agit plus grand dans l'air que dans l'hydrogène et incomparablement plus grand surtout dans l'acide carbonique, c'est-à-dire dans celui des trois gaz qui s'éloigne le plus de l'état gazeux parfait (1).

La faiblesse des refroidissements observés dans les divers gaz montre que la fonction de Carnot μ diffère très-peu de la valeur $\frac{1}{A\left(\frac{1}{\alpha}+t\right)}$, mais les expériences ne sont pas assez précises pour donner une détermination exacte de la différence. MM. Thomson et Joule font remarquer qu'il y aurait théoriquement un grand avantage à définir la température *l'inverse de la fonction de Carnot*, et que dans la pratique cette définition conduirait à des nombres très-peu différents de la température mesurée sur le thermomètre à air à partir de — 273°.

De l'influence exercée sur la cristallisation et la liquéfaction par des actions mécaniques qui tendent à changer la forme des cristaux; par M. James Thomson (2).

Lu à la Société Royale de Londres, le 5 décembre 1861.

On sait que M. James Thomson a déduit de la théorie mécanique de la chaleur et que M. William Thomson a

---

(1) MM. Thomson et Joule assignent dans leurs calculs pour chaleur spécifique :

A l'air..................	0,238
A l'acide carbonique.....	0,217
A l'hydrogène...........	3,405

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. XI p. 473.

prouvé par l'expérience qu'une pression uniforme détermine la fusion de la glace plongée dans de l'eau à zéro. La pression considérée dans les raisonnements ou mise en jeu dans les expériences était une pression égale en tous sens, exercée sur l'eau et transmise uniformément par l'eau à tous les points de la surface de la glace. On ne pouvait donc rigoureusement rien conclure de là quant à l'effet que produirait sur la glace un système de pressions ou de tractions inégales en divers sens, qui tendraient à en altérer la forme. Néanmoins, en réfléchissant sur ce sujet, M. James Thomson a été conduit à regarder comme au moins très-probable que toute action mécanique tendant à changer la forme d'un morceau de glace doit déterminer une tendance à la fusion et que le froid produit par cette fusion régénère de la glace non soumise à l'action mécanique dont il s'agit. Il lui a même paru évident que ce principe devait se généraliser et s'étendre à des cristaux quelconques, placés au sein d'une dissolution saturée.

Voici de quelle manière il a vérifié cette prévision par l'expérience. Des cristaux de sel marin et une dissolution concentrée de sel préparée à l'aide de ces cristaux eux-mêmes ont été placés dans une éprouvette de verre; un cylindre plein de verre, d'un diamètre légèrement inférieur à celui de l'éprouvette, a été ensuite introduit et chargé de poids. De la sorte on a pu exercer sur les cristaux telle pression verticale qu'on a voulu, sans que le liquide lui-même fût comprimé et par conséquent sans que les points de la surface des cristaux qui n'étaient en contact ni avec la surface du piston ni avec d'autres cristaux fussent soumis à aucune action mécanique. Le piston est descendu de jour en jour et sa chute graduelle, quoique très-petite et graduellement décroissante, est demeurée sensible pendant longtemps. Lorsqu'elle est devenue presque inappréciable, l'addition d'une charge nouvelle l'a rendue visible de nouveau. Dans un cylindre et avec un piston de laiton on a pu

employer des charges beaucoup plus fortes et on a ainsi converti en une masse compacte ces amas assez considrables de cristaux distincts. Sur la surface supérieure de cette masse, les marques saillantes sur le piston s'étaient gravées en creux comme dans de la cire, et *vice versâ*.

Ce phénomène n'est au fond, suivant M. Thomson, qu'un cas particulier du principe général suivant :

Si une substance ou un système de substances parfaitement libre de changer d'état (1) est soumis à l'action de puissances mécaniques qui tendent naturellement à produire un certain travail, et si par un certain changement d'état ce travail peut se produire sans qu'aux puissances mécaniques dont il s'agit il s'en substitue d'autres capables de produire le même travail, le changement d'état a toujours lieu.

(1) Par changement d'état il faut entendre non-seulement la liquéfaction, la volatilisation et les phénomènes inverses, mais toute modification dans l'arrangement moléculaire d'une substance ou dans la disposition relative et les connexions d'un système de substances.

SUR LES LOIS DE L'INDUCTION ÉLECTRIQUE DANS LES PLAQUES ÉPAISSES;

Par M. ABRIA.

Le travail que je soumets au jugement des physiciens fait suite aux recherches sur le magnétisme de rotation publiées dans le XLIV[e] volume des *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, p. 172. J'ai démontré dans ces recherches que la composante horizontale de la force émanée d'une plaque au-dessus de laquelle oscille un barreau aimanté, peut être déterminée à l'aide d'une méthode que j'ai appelée *méthode des oscillations*, et qui consiste à observer le décroissement d'amplitude des oscillations consécutives de l'aimant. Si l'on désigne par :

β le rapport constant de deux amplitudes consécutives, obtenu en divisant la plus petite par la plus grande;
T la durée des oscillations du barreau sous l'influence de la terre seule;
π le rapport de la circonférence au diamètre;
e la base des logarithmes népériens;
F la composante horizontale de la force magnétique terrestre;
F′ la composante horizontale de la force émanée de la plaque; on a :

$$(1) \qquad \frac{F'}{F} = -\frac{2T}{\pi^2 \log e}\gamma \log \beta,$$

$$(2) \qquad \gamma = \frac{\pi \log e}{\sqrt{\log^2 \beta + \pi^2 \log^2 e}}.$$

Si la plaque, au lieu d'être en repos, tourne d'un mouve-

ment uniforme avec une vitesse de n tours par seconde, l'aimant éprouve une déviation θ donnée par la formule

$$(3) \qquad \sin\theta = -\frac{4}{\pi \log e} n\mathrm{T}\gamma \log\beta = -2,932 n\mathrm{T}\gamma \log\beta$$

et, par suite,

$$(4) \qquad \frac{\mathrm{F}'}{\mathrm{F}} = \frac{\sin\theta}{2n\pi}.$$

La méthode des oscillations et celle de rotation peuvent être appliquées, l'une et l'autre, dans certaines circonstances et se servent ainsi de mutuel contrôle : mais il est des cas, et l'on en verra de nombreux exemples dans la suite de ce travail, où la première seule peut être employée. Cette méthode étant d'un emploi facile et susceptible d'évaluations exactes, je l'ai appliquée fréquemment en modifiant seulement le procédé d'observation. Au lieu d'adapter à l'aimant un arc divisé que l'on observe avec une lunette, j'examine par réflexion, d'après le procédé de Gauss et Weber, dans un miroir auquel l'aimant est invariablement fixé, les divisions d'une règle placée à 2 ou 3 mètres du barreau. Connaissant la division qui coïncide avec le fil de la lunette lorsque le barreau aimanté est en repos, il est facile de calculer les amplitudes des oscillations consécutives et de déterminer, par suite, la valeur de $\gamma \log\beta$, valeur qu'il suffit de calculer, puisque la force F′ lui est directement proportionnelle.

Avant d'aller plus loin, je crois devoir rapporter plusieurs séries d'expériences que j'ai faites pour vérifier de nouveau la formule (3), en me servant d'un appareil plus précis que celui que j'avais employé lors des expériences relatées dans mon premier Mémoire.

Cet appareil, construit par M. Bréguet, est représenté en élévation et en coupe *Pl. III, fig.* 1, 2, 3. Le tambour T (*fig.* 3) reçoit un mouvement de rotation à l'aide du poids

P (*fig.* 1) attaché à l'extrémité d'une corde qui passe sur des poulies convenablement fixées au mur et au plafond. Ce mouvement est communiqué par l'intermédiaire de deux pignons et de deux roues dentées à la roue d'engrenage E qui fait corps avec l'axe; celui-ci porte un plateau en bois sur lequel sont tracées des rainures peu profondes, concentriques à l'axe, correspondantes aux diverses plaques sur lesquelles on veut expérimenter. La manette M (*fig.* 2) permet de changer le sens de la rotation. Un compteur C (*fig.* 1 et 3) donne le nombre de tours effectué dans un temps déterminé, et ce temps est mesuré lui-même à l'aide d'un chronomètre de Bréguet à secondes et à arrêt.

L'aimant *ns* et le miroir *m* sont suspendus à l'extrémité d'un faisceau très-fin de fils de soie enroulé sur un treuil supporté par un appareil fixé contre un mur épais. Des écrans entourent le barreau et le miroir, en ne laissant découverte qu'une petite ouverture qui permet aux divisions de la règle d'être réfléchies par le miroir dans la lunette LL′ (*fig.* 4). Cette règle doit être fortement éclairée, soit par la lumière du jour, soit par des bougies. L'appareil de Gauss et Weber est représenté en élévation et en projection horizontale (*fig.* 4 et 5).

L'appareil à rotation ne renferme d'autre pièce d'acier que l'extrémité inférieure de l'axe de rotation qui n'exerce aucune action sur le barreau; mais les pignons et les roues dentées ont une influence sensible sur la valeur de $\gamma \log \beta$ et quelques-uns d'entre eux, notamment la roue centrale E, peuvent imprimer à l'aimant une déviation marquée. Cette déviation peut être mesurée très-exactement par le déplacement qu'éprouve la division de la règle vue par réflexion dans la lunette, lorsque l'appareil tourne sans plateau métallique. Dans les expériences relatées plus loin, elle s'est élevée au maximum à 2 minutes pour une vitesse de 1 tour par seconde. J'en ai tenu compte dans le calcul de la déviation observée.

Une lame de verre non représentée sur la *fig.* 1 sépare le volant et tout le système du barreau aimanté et annule les causes d'erreur qui pourraient résulter du mouvement imprimé à l'air ambiant.

Lorsque la déviation est très-petite, elle peut être mesurée à l'aide de la règle jointe à la lunette, règle dont la longueur est de 500 millimètres. Pour la déterminer, lorsque la règle sort du champ de la lunette, on place dans la direction convenable une règle semblable à celle de l'appareil de Gauss et Weber, de manière à l'apercevoir par réflexion dans la lunette, et quand la déviation paraît sensiblement constante, on note les divisions entre lesquelles s'effectuent les oscillations du barreau, pendant qu'un aide muni du chronomètre détermine le nombre de tours. Il ne reste plus ensuite qu'à mesurer les trois côtés du triangle PQR (*fig.* 6) formé par le centre Q du miroir, la division P de la règle fixe vue au foyer de la lunette dans l'état de repos, celle R de la règle auxiliaire autour de laquelle s'effectuent les oscillations dans l'état de mouvement. La déviation cherchée θ étant la moitié de l'angle PQR, on l'obtient à l'aide des deux formules :

$$\tang\theta = \frac{\rho}{p - a},$$

$$\rho^2 = \frac{(p-a)(p-b)(p-c)}{p},$$

dans lesquelles a représente la distance PR, b et c les deux autres côtés du triangle et p le demi-périmètre.

L'appareil ne donne pas une vitesse rigoureusement constante : elle s'accélère continuellement, même quand le poids est peu considérable, et par suite la déviation ne reste pas rigoureusement fixe. On parvient à ne faire exécuter à l'aimant que de très-petites oscillations qui ont lieu de part et d'autre d'une position moyenne en le retenant à l'aide d'un arrêt convenablement placé, c'est-à-dire en

l'écartant du méridien magnétique d'une quantité un peu inférieure à la déviation que l'action de la plaque tend à lui imprimer. La vitesse de celle-ci augmentant, il arrive un instant où l'aimant se sépare de l'arrêt : on enlève alors celui-ci et on détache en même temps un poids additionnel pour empêcher l'accélération de vitesse. En opérant ainsi, la vitesse et la déviation restent constantes pendant un intervalle de temps peu considérable, mais suffisant pour qu'on puisse faire les observations.

Avant d'indiquer les résultats numériques des expériences, il est bon de prévenir une objection qui pourrait se présenter à l'esprit.

Dans la formule (3),

$$\sin\theta = -2,932 n \mathrm{T} \gamma \log \beta,$$

qui donne la valeur de la déviation, T représente la durée des oscillations du barreau, β le rapport de deux amplitudes consécutives. Or, dans mes expériences, le miroir participe au mouvement du barreau, les valeurs de T et de $\log \beta$ doivent être altérées, et il importe de savoir si le produit $\mathrm{T}\gamma \log\beta$ reste constant ou éprouve une variation notable. Pour être éclairé à ce sujet, j'ai fait quelques observations en chargeant l'aimant de masses additionnelles, et j'ai mesuré dans chaque cas les valeurs de T et de $\gamma \log \beta$. En voici les résultats :

VALEURS DE T.	VALEURS CORRESPONDANTES de $\gamma \log\beta$.	VALEURS DU PRODUIT $\mathrm{T}\gamma \log\beta$.
4",86	0,19570	0,9511
5,80	0,16419	0,9523
7,75	0,11415	0,8847

Le produit $T\gamma \log \beta$ décroît donc à mesure que T augmente, mais il reste sensiblement constant pour des valeurs de T qui diffèrent de près de $\frac{1}{5}$. Cette durée est altérée de $\frac{1}{20}$ ou de $\frac{1}{10}$ au plus par l'adjonction d'un miroir au barreau : on peut donc sans crainte d'erreur calculer le produit $T\gamma \log \beta$ en employant les valeurs de T et de $\log \beta$ obtenues dans les observations faites sur l'aimant avec le miroir auquel il est associé.

Le tableau suivant renferme les résultats des expériences faites avec le nouvel appareil à rotation. La formule (4) se trouve encore vérifiée, et les discordances qui sont en général assez petites dépendent, ainsi que je l'avais indiqué dans mon premier Mémoire, de la non-uniformité de la vitesse de rotation.

TABLEAU I.

NUMÉROS des expériences.	VALEURS DE		DÉVIATIONS		DIFFÉRENCES.	OBSERVATIONS.
	$\gamma \log \beta$.	n.	calculées.	observées, corrigées de la torsion du fil et de l'action du système en mouvement.		
1	0,00207	$\frac{24}{45} = 0,533$	0°.45′	0°.45′	0′	Le numérateur indique le nombre de tours effectué par le disque et le dénominateur la durée correspondante. Plaque de cuivre rouge de 16 millimètres d'épaisseur et de 110 millimètres de diamètre. Aimant de $100^{mm},8$ de longueur, $6^{mm},34$ de diamètre, pour lequel T = 4″,07 (durées des oscillations de l'aimant avec le miroir).
2	"	$\frac{20}{18,8} = 1,064$	1.30	1.32	+ 2	
3	"	$\frac{40}{22} = 1,818$	2.35	2.38	+ 3	
4	"	$\frac{116}{63,3} = 1,832$	2.36	2 37	+ 1	
5	"	$\frac{50}{19,5} = 2,564$	3.38	3.23	− 15	
6	"	$\frac{70}{24,8} = 2,822$	4.00	4.05	+ 5	
7	"	$\frac{100}{16,4} = 2,098$	8.40	8.45	+ 5	
8	0,01309	$\frac{20}{26,8} = 0,746$	6,42	6.48	+ 6	
9	"	$\frac{80}{31} = 2,581$	23.46	23.56	+ 10	
10	"	$\frac{40}{12,4} = 3,226$	30.15	30.45	+ 30	
11	"	$\frac{100}{16,4} = 6,098$	72.16	71.40	− 36	
12	0,04287	$\frac{30}{23,9} = 1,255$	39.57	39.26	− 31	
13	"	$\frac{20}{11} = 1,818$	68.27	69.00	+ 33	
14	0,00055	$\frac{100}{26,4} = 3,788$	1.25	1.31	+ 6	Plaque de cuivre rouge de $0^{m},90$ d'épaisseur et de 110 millimètres de diamètre. Même aimant.
15	"	$\frac{100}{11} = 9,091$	3.24	3.42	+ 18	
16	0,00375	$\frac{100}{39,8} = 2,512$	6 27	6.24	− 3	
17	"	$\frac{100}{24,6} = 4,065$	10.29	10.15	− 14	
18	0,00391	$\frac{400}{38} = 10,526$	29.20	29 26	+ 6	

Je n'ai pas cru devoir pousser plus loin les expériences de vérification de la formule (3), la valeur de $\gamma \log \beta$ et de la vitesse ayant varié dans le rapport de plus de 20 à l'unité.

Pour rechercher la loi de la distance, il suffisait évidemment de placer l'aimant à diverses distances de la plaque et de mesurer dans chaque position la quantité $\gamma \log \beta$. J'ai fait ainsi plusieurs séries d'expériences que j'avais tout lieu de regarder comme exactes, puisqu'en les répétant dans les mêmes circonstances j'obtenais les mêmes valeurs. Mais tous mes essais pour trouver une relation entre la force développée et la distance correspondante ont été pendant longtemps infructueux, et lorsque j'étais parvenu à une formule représentant les résultats d'une série d'expériences faites avec une plaque et un aimant, je trouvais que la même formule ne convenait plus à une plaque de même nature et d'épaisseur différente. La loi est évidemment très-compliquée, et on n'en sera pas surpris si l'on réfléchit que lors des oscillations d'un aimant au-dessus d'une plaque horizontale la force développée décroît, à mesure que la distance augmente, non-seulement par suite de cette augmentation même, mais encore parce que la composante horizontale que l'on mesure seule fait probablement un angle variable avec la véritable résultante. De plus, dans le cas que j'examine ici d'un barreau aimanté oscillant au-dessus d'une plaque circulaire avec l'un des diamètres de laquelle sa direction coïncide dans l'état de repos, la plaque doit se diviser à chaque oscillation en quatre secteurs d'où émanent alternativement des forces attractives et répulsives. J'ai été conduit par ces considérations à essayer de séparer les diverses causes qui influent dans le cas des plaques horizontales, espérant que la simplification des conditions expérimentales rendrait plus facile la recherche de la loi du phénomène et me permettrait en outre d'examiner divers cas assez simples pour engager les géomètres à

en aborder l'étude. Ce Mémoire comprend les cas où le barreau étant soumis à l'action soit de quatre plaques, soit de deux symétriquement disposées, et ayant dans l'état de repos son axe parallèle à leur surface, exécute des oscillations perpendiculaires à son axe et tantôt normales, tantôt parallèles à la surface des plaques.

Axe du barreau parallèle à la surface des plaques : oscillations perpendiculaires à cet axe et à la surface des plaques.

Pour réaliser ce cas, il suffit, l'aimant exécutant comme à l'ordinaire ses oscillations de part et d'autre du méridien magnétique, de le placer entre quatre plaques circulaires de cuivre rouge, d'égale épaisseur, disposées verticalement, deux à droite et deux à gauche de l'aimant, à égale distance de celui-ci et de manière que leurs centres soient à la hauteur des pôles et sur la perpendiculaire abaissée de ceux-ci sur leur direction. Si l'aimant est écarté de sa position d'équilibre, l'un des pôles se rapprochera de l'une des plaques et s'éloignera de l'autre : le pôle opposé exécutera des mouvements analogues et chacun d'eux se trouvera ainsi sollicité par deux forces, l'une attractive, l'autre répulsive, qui, dans le cas des très-petites oscillations du barreau, pourront être considérées comme normales à la surface des plaques et que l'on pourra déterminer par la méthode des oscillations seule applicable dans ce cas. Les parties centrales de chaque plaque doivent évidemment exercer la plus grande influence, et il est probable qu'en faisant varier la distance des plaques à l'aimant, la loi du phénomène sera plus simple que dans le cas des plaques horizontales.

Dans l'appareil dont je me suis servi, et qui est représenté *fig.* 7, les plaques étaient maintenues contre des planchettes en acajou, bien dressées, que l'on pouvait faire glisser dans une rainure transversale pratiquée sur le socle en acajou qui les supportait. Des divisions tracées sur le socle

permettaient d'évaluer approximativement la distance des plaques, distance qui pouvait être mesurée, soit à l'aide d'un compas, soit à l'aide de l'appareil représenté *fig.* 8 et 9. Cet appareil se compose d'une plaque AB (*fig.* 9) munie d'un vernier, qui peut glisser à l'aide d'un pignon et d'une crémaillère le long d'une règle CD divisée en millimètres : la plaque AB porte (*fig.* 8) une tige TT', pourvue d'un index K terminé par deux pointes mousses et qui peut être maintenu à diverses hauteurs à l'aide d'une vis de pression. L'espace parcouru par la plaque AB pour amener successivement chaque point en contact avec la plaque correspondante, augmenté de l'intervalle des pointes, donne la mesure de la distance des plaques.

Les expériences ont été faites d'abord avec plusieurs systèmes de plaques de cuivre rouge, ayant toutes 110 millimètres de diamètre et des épaisseurs comprises entre 10 millimètres et $2^{mm},50$. Comme les effets de plaques de cuivre, d'origines différentes, peuvent être très-inégaux, il est nécessaire de s'assurer de l'égalité d'action des plaques de chaque système en faisant osciller au-dessus de chacune d'elles, à la même distance, un barreau aimanté de 100 millimètres environ de longueur, dont le milieu coïncide avec le centre de la plaque : les valeurs de $\gamma \log \beta$ doivent être les mêmes.

Lorsqu'un aimant oscille dans un plan horizontal entre quatre plaques verticales de cuivre rouge, la force développée diminue, ainsi qu'on doit s'y attendre, à mesure que la distance augmente : mais avant de rechercher la loi suivant laquelle cette force varie avec la distance, il est nécessaire de connaître à quelle profondeur au-dessous de la surface est située la couche que l'on peut considérer comme centre d'action ; il est nécessaire, en un mot, de savoir si les distances doivent être comptées du centre de l'aimant à la surface de la plaque, ou au milieu de l'épaisseur, ou à une autre couche.

Or, en comparant les actions exercées sur le même aimant par des plaques d'épaisseurs différentes, on trouve qu'elles sont dans un rapport constant et très-sensiblement indépendant de la distance, lorsqu'on prend pour centre d'action de la plaque la couche située aux 0,43 de l'épaisseur au-dessous de la surface. J'ai été ainsi conduit à rechercher la loi en comptant les distances du centre de l'aimant à cette couche, la formule devant convenir, à un coefficient constant près, aux plaques de différentes épaisseurs.

Soient donc :

d la distance du centre de l'aimant à la surface de la plaque;
m l'épaisseur de cette dernière;
$x = d + 0,43\, m$ la distance du centre de l'aimant au centre d'action de la plaque;
φ la force ou la valeur correspondante de $\gamma \log \beta$.

En construisant la courbe des valeurs de $\frac{d\varphi}{\varphi}$ pour les différentes valeurs de x, on trouve qu'on peut représenter $\frac{d\varphi}{\varphi}$ par une expression de la forme $-\left(a + \frac{b}{x}\right) dx$, a et b étant des constantes, d'où l'on déduit, par l'intégration :

$$(5) \qquad \varphi = \mathrm{N} e^{-(ax + b \log x)} = \frac{\mathrm{N}}{e^{ax} x^b};$$

e représentant comme à l'ordinaire la base des logarithmes népériens,
a, b étant des constantes indépendantes de l'épaisseur des plaques,
N variant au contraire avec cette épaisseur.

Pour reconnaître si la formule (5) donne la loi de la dis-

tance, il suffit de déterminer à l'aide de trois observations a, b, N et de calculer ensuite les valeurs de φ correspondantes aux diverses valeurs de x.

Le tableau suivant renferme les résultats de ces calculs pour les observations faites avec des plaques de cuivre rouge de $7^{mm},50$ d'épaisseur. La formule que je considère, du reste, comme empirique représente avec une exactitude suffisante toutes les observations, sauf celles qui répondent aux grandes distances, cas où elle donne des nombres trop faibles. Les mesures qui répondent aux petites valeurs de x sont difficiles à prendre et offrent plus de discordance que les autres. La force exercée par la plaque est tellement considérable, qu'après une seule oscillation l'aimant arrive presque au repos : on est alors obligé de le maintenir à distance à l'aide d'un morceau de fer doux et de considérer comme point de départ la déviation correspondante. La seconde amplitude se trouve dans ce cas extrêmement petite et l'incertitude sur la lecture peut en entraîner une assez grande sur la valeur de $\log \beta$. Ainsi, à $7^{mm},20$ de distance entre le centre de l'aimant et la surface des plaques, j'ai obtenu pour $\log \beta$ les valeurs

	1,1990
	1,2687
	1,1647
	1,1959
	1,3444
dont la moyenne est.	1,2345

La valeur correspondante de γ, calculée au moyen de la formule

$$\gamma = \frac{\pi \log e}{\sqrt{\log^2 \beta + \pi^2 \log^2 e}},$$

est égale à 0,7415, et il en résulte pour $\gamma \log \beta$ le nombre 0,9154. La valeur calculée 0,9480 en diffère de $\frac{1}{28}$ et se trouve comprise entre les valeurs observées.

Pour reconnaître du reste si je pouvais considérer la formule comme applicable aux petites valeurs de x, j'ai fait plusieurs expériences spéciales que l'on trouvera consignées au tableau VII et qui me permettent d'affirmer que la discordance, si elle existe, est faible et doit être attribuée en grande partie aux incertitudes des observations.

TABLEAU II. — *Résultats des expériences faites avec quatre plaques de cuivre rouge, de* 110 *millimètres de diamètre, du poids moyen de* $635^{gr},45$, *de* $7^{mm},50$ *d'épaisseur, disposées verticalement, et un aimant de* 150 *millimètres de longueur et de* $6^{mm},36$ *de diamètre.*

NUMÉROS des expériences.	VALEURS DE d	VALEURS DE x $7,50\times 0,43=3,22$	FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS calculées par la formule $\varphi=\frac{N}{e^{ax}x^b}$.	OBSERVATIONS.
	mm				*Données des calculs.*
1	7,20	10,42	0,9154	0,9480	$a=0,0458$, $\log a=\bar{2},66087$,
2	9,00	12,22	0,7059	0,6993	$b=1,393$, $\log b=0,14395$,
3	10,90	14,12	0,5286	0,5242	$N=40,003$, $\log N=1,60209$.
4	13,00	16,22	0,3918	0,3924	Les observations 5, 8 et 11 ont servi à la détermination des constantes.
5	14,12	17,34	0,3397	"	
6	15,75	18,97	0,2829	0,2782	
7	18,00	21,22	0,2147	0,2147	
8	20,30	23,52	0,1674	"	
9	23,00	26,22	0,1305	0,1272	
10	28,12	31,34	0,0801	0,0788	
11	33,00	36,22	0,0513	"	
12	37,77	40,99	0,0349	0,0347	
13	43,02	46,24	0,0227	0,0231	
14	52,95	56,17	0,0114	0,0112	
15	62,60	65,82	0,0061	0,0058	
16	72,75	75,97	0,0032	0,0030	

Le tableau III renferme les résultats des expériences faites avec quatre plaques de cuivre rouge de même diamètre que les précédentes, mais d'une épaisseur de $10^{mm},20$. Les va-

leurs calculées l'ont été à l'aide de la formule

$$\varphi = \frac{N}{e^{ax}\,x^b},$$

en employant les valeurs de a et de b fournies par les observations du tableau II et en modifiant seulement celle du coefficient N. Les expériences sont encore représentées avec une exactitude suffisante.

Tableau III. — *Résultats des expériences faites avec quatre plaques de cuivre rouge, de* 110 *millimètres de diamètre, du poids moyen de* 860gr,25, *de* 10mm,20 *d'épaisseur, disposées verticalement, et l'aimant du tableau II.*

NUMÉROS des expériences.	VALEURS DE d	VALEURS DE x $10,20 \times 0,43 = 4,39$	FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS calculées par la formule $\varphi = \frac{N}{e^{ax}\,x^b}$.	OBSERVATIONS.
	mm	mm			
1	10,90	15,29	0,3991	0,4037	*Données des calculs.*
2	11,69	16,08	0,3676	0,3629	On s'est servi des valeurs
3	12,81	17,20	0,3102	0,3139	de a et de b déjà employées
4	15,12	19,51	0,2361	0,2369	dans le tableau II et on a pris,
5	16,87	21,26	0,1940	"	d'après l'expérience 5,
6	17,62	22,01	0,1765	0,1786	
7	19,00	23,39	0,1537	0,1541	N=36,315, log N=1,56009.
8	20,00	24,39	0,1380	0,1388	
9	22,62	27,01	0,1055	0,1068	
10	24,75	29,14	0,0862	0,0872	
11	27,77	32,16	0,0649	0,0662	
12	30,06	34,45	0,0529	0,0541	
13	32,31	36,70	0,0440	0,0447	
14	35,12	39,51	0,0351	0,0355	
15	40,06	44,45	0,0238	0,0240	
16	45,25	49,64	0,0158	0,0162	
17	50,18	54,57	0,0111	0,0114	
18	59,87	64,26	0,0058	0,0058	
19	70,06	74,75	0,0032	0,0030	

Les tableaux IV et V renferment les observations faites et calculées de la même manière que celles des deux tableaux précédents avec des plaques de $5^{mm},06$ et $2^{mm},67$ d'épaisseur. La formule reproduit encore les observations : celles-ci n'ont pas été poussées au-dessous de $\varphi = 0,0100$; il est probable que les valeurs calculées inférieures à cette limite seraient trop faibles.

Tableau IV. — *Résultats des expériences faites avec quatre plaques de cuivre rouge, de* 110 *millimètres de diamètre, du poids moyen de* $425^{gr},85$, *de* $5^{mm},06$ *d'épaisseur, disposées verticalement, et l'aimant du tableau II.*

Numéros des expériences.	Valeurs de d	Valeurs de x $5,06\times 0,43=2,17$	Forces observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	Valeurs calculées par la formule $\varphi = \frac{N}{e^{ax} x^b}$.	Observations.
	mm	mm			
1	7,50	9,67	0,8860	0,8764	On s'est servi pour le calcul des valeurs de a et de b déjà employées dans le tableau II et on a pris, d'après l'expérience 9,
2	8,90	11,07	0,6987	0,6810	$N=32,204$, $\log N=1,50791$.
3	11,45	13,62	0,4432	0,4539	
4	13,60	15,75	0,3313	0,3354	
5	15,15	17,34	0,2739	0,2742	
6	17,77	19,94	0,1990	0,1998	
7	20,27	22,44	0,1495	0,1521	
8	22,67	24,84	0,1176	0,1176	
9	25,32	27,49	0,0904	"	
10	40,50	42,67	0,0245	0,0245	
11	50,52	52,69	0,0124	0,0115	

Tableau V. — *Résultats des expériences faites avec quatre plaques de cuivre rouge, ayant 110 millimètres de diamètre, du poids moyen de* $224^{gr},82$, *de* $2^{mm},67$ *d'épaisseur, disposées verticalement, et l'aimant du tableau II.*

NUMÉROS des expériences.	VALEURS DE *d*	VALEURS DE *x* $2,67\times0,43=1,15$	FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS calculées par la formule $\varphi = \frac{N}{e^{ax}x^b}$.	OBSERVATIONS.
	mm	mm			
1	9,55	10,70	0,3754	0,3805	On s'est servi pour les calculs des valeurs de *a* et de *b* déjà employées dans le tableau II et on a pris, d'après l'expérience 9,
2	11,35	12,50	0.2873	0,2821	$N=16,874$, $\log N=1,22721$.
3	12,70	13,85	0.2287	0,2299	
4	14,75	15,90	0,1756	0,1727	
5	16,05	17,20	0,1492	0,1459	
6	17,75	18,90	0,1193	0,1183	
7	19,75	20,90	0,0943	0,0939	
8	22,52	23,67	0,0707	0,0695	
9	27,75	28,90	0,0414	"	
10	35,25	36,40	0,0215	0,0213	
11	45,00	46,15	0,0097	0,0098	

Enfin j'ai inscrit dans le sixième tableau les résultats d'observations faites il y a plus de quatre ans avec les plaques de $10^{mm},20$ du tableau III et le même aimant, mais d'une intensité un peu supérieure à celle qu'il possédait lors de la dernière série d'expériences. L'accord entre le calcul et l'observation est encore parfaitement acceptable. Les valeurs de N des tableaux III et VI sont dans le rapport de 1 à 1,12, et le rapport des intensités de l'aimant dans les deux cas, conclu des durées d'oscillations, a été de 1,10; cette concordance offre une nouvelle vérification de la loi relative à l'intensité.

Tableau VI. — *Expériences faites avec les quatre plaques du tableau III et le même aimant, d'une intensité un peu supérieure à celle qu'il possédait lors des expériences du tableau III.*

NUMÉROS des expériences	VALEURS DE d.	VALEURS DE x.	FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS calculées par la formule $\varphi = \frac{N}{e^{ax} x^b}$.	OBSERVATIONS.
1	10,37	14,76	0,4894	0,4871	Valeurs de a et de b du tableau II. On a pris, d'après l'expérience 5,
2	15,40	19,79	0,2558	0,2572	
3	20,00	24,39	0,1561	0,1557	
4	25,25	29,64	0,0947	0,0933	$N = 40,730$, $\log N = 1,60991$.
5	30,30	34,69	0,0595	"	
6	35,17	39,56	0,0393	0,0396	
7	40,17	44,56	0,0261	0,0267	
8	45,10	49,49	0,0180	0,0184	
9	50,22	54,61	0,0127	0,0127	
10	55,05	59,44	0,0089	0,0091	
11	60,05	64,44	0,0064	0,0064	
12	64,92	69,31	0,0046	0,0047	
13	70,05	74,44	0,0035	0,0033	
14	75,30	79,69	0,0026	0,0024	

J'ai encore trouvé que la formule $\varphi = \frac{N}{e^{ax} x^b}$ représentait avec une approximation très-suffisante, en modifiant seulement le coefficient N, des observations faites avec d'autres plaques de même diamètre que les précédentes et un autre aimant. Je ne les reproduis pas ici pour ne pas allonger inutilement ce Mémoire et aussi parce qu'elles n'offrent pas les mêmes garanties de précision que celles qui précèdent.

La formule convient encore, ainsi que nous le verrons plus loin, au cas de plaques d'un diamètre supérieur ou inférieur à 110 millimètres, pourvu qu'on fasse varier a sensiblement en raison inverse de ce diamètre, sans altérer la

valeur de b, celle de N dépendant du reste du diamètre, de l'épaisseur et de la nature de la plaque. Je crois donc devoir rapporter tout de suite une série d'observations faites avec le même aimant et quatre plaques de cuivre rouge, de $5^{mm},92$ d'épaisseur et de 120 millimètres de diamètre, qui ont servi à la vérification des résultats que j'indiquerai plus loin.

Ces plaques, soumises d'abord à l'action d'un petit barreau de $100^{mm},8$ de longueur, disposées horizontalement, de manière que leur centre coïncidât avec le fil de suspension et à $3^{mm},17$ de distance entre l'arête inférieure de l'aimant et la surface supérieure de la plaque, ont donné pour les valeurs de $\gamma \log \beta$ les nombres suivants :

Plaque n° 1.....	0,15996
» n° 2.....	0,16141
» n° 3.....	0,16206
» n° 4.....	0,16201

que l'on peut considérer comme égaux, puisque la plus forte discordance n'est que $\frac{1}{115}$ de la moyenne.

Le tableau VII renferme trente-deux observations faites avec ce système de plaques et le barreau aimanté qui a déjà servi pour les expériences des tableaux précédents. La formule donne des valeurs trop petites à partir de $x = 56$ millimètres, mais la différence n'est bien marquée qu'à partir de $x = 66$ millimètres; le désaccord entre le calcul et l'observation va en croissant jusqu'aux dernières valeurs et atteint $\frac{1}{5}$.

Les six premières valeurs du tableau ont été obtenues de la manière suivante. Au lieu de déterminer les valeurs de $\gamma \log \beta$ en suivant la marche ordinaire, c'est-à-dire avec les quatre plaques de cuivre disposées symétriquement de part et d'autre du barreau aimanté, j'ai supprimé les deux plaques situées en face de l'un des pôles, du pôle nord, par exemple, ce qui, comme nous le verrons plus loin, réduit alors la force à moitié, et j'ai mesuré l'action exercée

par les deux plaques restantes : il suffisait de doubler le nombre obtenu pour avoir l'action exercée par les quatre plaques. On évite ainsi l'incertitude qui résulte de la trop grande valeur de la force et on se place dans des conditions où l'observation peut être faite plus facilement et avec autant d'exactitude. L'erreur commise se trouve, il est vrai, doublée; mais, malgré cet inconvénient, l'observation définitive présente plus de garanties de sécurité que la mesure directe.

Les expériences 1 et 2 offrent dans la mesure de la distance plus d'incertitude que les autres; j'ai cru cependant devoir les conserver dans le tableau, afin d'indiquer la marche du phénomène. La courbe ABC (*fig.* 10, *Pl. III*) a été tracée au moyen de ces observations. Les distances sont comptées sur l'axe des x, les forces sur celui des z.

Tableau VII. — *Quatre plaques de cuivre rouge, de 120 millimètres de diamètre, du poids moyen de* $593^{gr},3$ *et de* $5^{mm},92$ *d'épaisseur, disposées verticalement. Aimant du tableau II.*

NUMÉROS des expériences.	VALEURS DE d	VALEURS DE x $5,92\times 0,43=2,55$	FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS calculées par la formule $\varphi=\frac{N}{e^{ax} x^{b}}$.	OBSERVATIONS.
	mm	mm			
1	5,62	8,17	1,3776	1,2901	*Données des calculs.*
2	6,62	9,17	1,0955	1,0522	
3	7,66	10,21	0,9051	0,8681	$a=0,0419$, $\log a=\bar{2},62221$,
4	8,31	10,86	0,7812	0,7758	$b=1,393$, $\log b=0,14395$,
5	8,66	11,21	0,7266	0,7299	$N=33,95$, $\log N=1,53084$.
6	9,46	12,01	0,6639	0,6415	
7	9,65	12,15	0,6434	0,6296	
8	11,08	13,63	0,5095	0,5027	
9	12,03	14,58	0,4434	0,4407	
10	13,30	15,85	0,3815	0,3719	
11	14,00	16,55	0,3408	0,3401	
12	15,75	18,30	0,2781	0,2746	
13	16,86	19,41	0,2434	9,2417	
14	17,84	20,39	0,2144	0,2161	
15	19,18	21,73	0,1851	0,1869	
16	20,76	23,31	0,1592	0,1587	
17	22,49	25,04	0,1359	0,1337	
18	24,15	26,70	0,1132	0,1140	
19	26,62	29,17	0,0922	0,0906	
20	29,74	32,29	0,0705	0,0692	
21	32,57	35,12	0,0528	0,0546	
22	34,34	36,89	0,0472	0,0475	
23	39,32	41,87	0,0312	0,0324	
24	44,46	47,01	0,0227	0,0222	
25	49,42	51,97	0,0156	0,0157	
26	53,75	56,30	0,0122	0,0117	
27	59,25	61,80	0,0082	0,0081	
28	64,25	66,80	0,0063	0,0059	
29	69,32	71,87	0,0048	0,0043	
30	74,00	76,55	0,0037	0,0033	
31	79,12	81,67	0,0030	0,0024	
32	84,25	86,80	0,0022	0,0018	

Les expériences inscrites dans les six tableaux qui précèdent suffisent pour démontrer que dans le cas où l'on emploie quatre plaques circulaires de cuivre rouge, disposées symétriquement de part et d'autre du méridien magnétique et dont les centres sont la projection sur leurs surfaces des pôles de l'aimant, les forces développées par les oscillations de celui-ci, normales à la surface des plaques, varient avec la distance suivant une loi représentée par l'expression $\frac{1}{e^{ax}x^b}$, x étant l'intervalle qui sépare le centre de l'aimant de la couche située aux 0,43 de l'épaisseur de la plaque au-dessous de la surface. Les nombreux calculs exigés par les vérifications qui précèdent et par celles qui suivront se font assez rapidement au moyen de la table ci-après qui donne les valeurs de la fonction $\frac{1}{e^{ax}x^b}$ de $x = 4,00$ à $x = 90,00$ en admettant $a = 0,0500$.

L'usage de cette table est facile à comprendre. Si l'on veut calculer la valeur de la fonction $\frac{1}{e^{a'x}x^b}$, a' ayant une valeur donnée, on a, en posant $a' = na$,

$$\frac{1}{e^{a'x}x^b} = \frac{1}{e^{anx}x^b} = \frac{n^b}{e^{ax'}x'^b},$$

en posant $x' = nx$.

La table donnant les valeurs de $\log \frac{1}{e^{ax'}x'^b}$, il suffit de leur ajouter $b \log n$ pour avoir le logarithme du nombre cherché.

Table des valeurs de la fonction $\frac{1}{e^{ax}x^b}$

VALEURS DE x.	VALEURS DE $\log \frac{1}{e^{ax}x^b}$.	DIFFÉRENCES successives pour $\frac{1}{100}$ en unités du dernier ordre.	VALEURS de $\frac{1}{e^{ax}x^b}$.	VALEURS DE x.	VALEURS DE $\log \frac{1}{e^{ax}x^b}$.	DIFFÉRENCES successives pour $\frac{1}{100}$ en unités du dernier ordre.	VALEURS de $\frac{1}{e^{ax}x^b}$.	VALEURS DE x.	VALEURS DE $\log \frac{1}{e^{ax}x^b}$
4,00	$\bar{1}$.07447		0,11870	7,00	$\bar{2}$.67077	109,0	0,04686	12,00	$\bar{2}$ 2[illegible]
4,10	$\bar{1}$.05736	171,1	0,11412	7,10	$\bar{2}$.66002	107,5	0,04571	12,50	$\bar{2}$.2[illegible]
4,20	$\bar{1}$.04062	167,4	0,10980	7,20	$\bar{2}$.64940	106,2	0,04461	13,00	$\bar{2}$ 1[illegible]
4,30	$\bar{1}$.02400	166,2	0,10568	7,30	$\bar{2}$.63890	105,0	0,04354	13,50	$\bar{2}$.1[illegible]
4,40	$\bar{1}$.00814	158,6	0,10189	7,40	$\bar{2}$.62849	104,1	0,04251	14,00	$\bar{2}$.0[illegible]
4,50	$\bar{2}$.99237	157,7	0,09826	7,50	$\bar{2}$.61818	103,1	0,04151	14,50	$\bar{2}$.0[illegible]
4,60	$\bar{2}$.97688	154,9	0,09482	7,60	$\bar{2}$.60795	102,3	0,04055	15,00	$\bar{2}$.0[illegible]
4,70	$\bar{2}$.96172	151,6	0,09156	7,70	$\bar{2}$.59793	100,2	0,03962	15,50	$\bar{2}$.0[illegible]
4,80	$\bar{2}$.94681	149,1	0,08847	7,80	$\bar{2}$.58798	99,5	0,03872	16,00	$\bar{3}$.9[illegible]
4,90	$\bar{2}$.93216	146,5	0,08554	7,90	$\bar{2}$.57805	99,3	0,03785	16,50	$\bar{3}$.9[illegible]
5,00	$\bar{2}$.91776	144,0	0,08275	8,00	$\bar{2}$.56829	98,4	0,03701	17,00	$\bar{3}$.9[illegible]
5,10	$\bar{2}$.90362	141,4	0,08010	8,20	$\bar{2}$.54899	96,5	0,03540	17,50	$\bar{3}$.8[illegible]
5,20	$\bar{2}$.88970	139,2	0,07757	8,40	$\bar{2}$.53009	94,5	0,03389	18,00	$\bar{3}$.8[illegible]
5,30	$\bar{2}$.87596	137,4	0,07515	8,60	$\bar{2}$.51150	92,9	0,03247	18,50	$\bar{3}$.8[illegible]
5,40	$\bar{2}$.86245	135,1	0,07285	8,80	$\bar{2}$.49326	91,2	0,03114	19,00	$\bar{3}$.8[illegible]
5,50	$\bar{2}$.84926	131,9	0,07067	9,00	$\bar{2}$.47532	89,7	0,02988	19,50	$\bar{3}$.7[illegible]
5,60	$\bar{2}$.83618	130,8	0,06858	9,20	$\bar{2}$.45766	88,3	0,02869	20,00	$\bar{3}$.7[illegible]
5,70	$\bar{2}$.82330	128,8	0,06657	9,40	$\bar{2}$.44032	86,7	0,02756	20,50	$\bar{3}$.7[illegible]
5,80	$\bar{2}$.81060	127,0	0,06465	9,60	$\bar{2}$.42325	85,3	0,02650	21,00	$\bar{3}$.7[illegible]
5,90	$\bar{2}$.79810	125,0	0,06282	9,80	$\bar{2}$.40472	84,1	0,02549	21,50	$\bar{3}$.6[illegible]
6,00	$\bar{2}$.78576	124,4	0,06106	10,00	$\bar{2}$.38986	82,8	0,02454	22,00	$\bar{3}$.6[illegible]
6,10	$\bar{2}$.77358	121,8	0,05937	10,20	$\bar{2}$.37355	81,5	0,02363	22,50	$\bar{3}$.6[illegible]
6,20	$\bar{2}$.76157	120,1	0,05775	10,40	$\bar{2}$.35746	80,4	0,02277	23,00	$\bar{3}$.6[illegible]
6,30	$\bar{2}$.74972	118,5	0,05620	10,60	$\bar{2}$.34156	79,5	0,02196	23,50	$\bar{3}$.5[illegible]
6,40	$\bar{2}$.73803	116,9	0,05471	10,80	$\bar{2}$.32592	78,2	0,02118	24,00	$\bar{3}$.5[illegible]
6,50	$\bar{2}$.72646	115,7	0005327	11,00	$\bar{2}$.31050	77,1	0,02044	25,00	$\bar{3}$.5[illegible]
6,60	$\bar{2}$.71507	113,9	0,05189	11,20	$\bar{2}$.29523	76,3	0,01973	26,00	$\bar{3}$.4[illegible]
6,70	$\bar{2}$.70379	112,8	0,05056	11,40	$\bar{2}$.28021	75,1	0,01906	27,00	$\bar{3}$ 4[illegible]
6,80	$\bar{2}$.69266	111,3	0,04928	11,60	$\bar{2}$.26532	74,4	0,01842	28,00	$\bar{3}$.3[illegible]
6,90	$\bar{2}$.68167	109,9	0,04805	11,80	$\bar{2}$.25063	73,4	0,01781	29,00	$\bar{3}$.3[illegible]

admettant $\left\{ \begin{array}{ll} a = 0,0500, & \log a = \bar{2},69897, \\ b = 1,393, & \log b = 0,14395. \end{array} \right.$

…CES …sives $\frac{1}{100}$ …ités …nier …e.	VALEURS de $\frac{1}{e^{ax}\,x^b}$.	VALEURS DE x.	VALEURS DE $\log \frac{1}{e^{ax}\,x^b}$.	DIFFÉRENCES successives pour $\frac{1}{100}$ en unités du dernier ordre.	VALEURS de $\frac{1}{e^{ax}\,x^b}$.	VALEURS DE x.	VALEURS DE $\log \frac{1}{e^{ax}\,x^b}$.	DIFFÉRENCES successives pour $\frac{1}{100}$ en unités du dernier ordre.	VALEURS de $\frac{1}{e^{ax}\,x^b}$.
,4	0,01722	30,00	$\bar{3}.29093$	42,2	0,00195	60,00	$\bar{4}.22015$	32,0	0,00017
,1	0,01587	31,00	$\bar{3}.24940$	41,5	0,00178	61,00	$\bar{4}.18847$	31,7	0,00015
,2	0,01466	32,00	$\bar{3}.20845$	40,9	0,00162	62,00	$\bar{4}.15693$	31,5	0,00014
,4	0,01356	33,00	$\bar{3}.16814$	40,3	0,00147	63,00	$\bar{4}.12554$	31,4	0,00013
,7	0,01257	34,00	$\bar{3}.12836$	39,8	0,00134	64,00	$\bar{4}.09427$	31,3	0,00012
,2	0,01168	35,00	$\bar{3}.08908$	39,3	0,00123	65,00	$\bar{4}.06317$	31,1	0,00012
,7	0,01087	36,00	$\bar{3}.05038$	38,7	0,00112	66,00	$\bar{3}.03227$	30,9	0,00011
,6	0,01012	37,00	3.01208	38,3	0,00103	67,00	$\bar{4}.00141$	30,9	0,00010
,1	0,00945	38,00	$\bar{4}.97421$	37,9	0,00094	68,00	$\bar{5}.97070$	30,7	0,00009
,9	0,00883	39,00	$\bar{4}.93678$	37,4	0,00086	69,00	$\bar{5}.94017$	30,5	0,00009
,9	0,00826	40,00	$\bar{4}.89975$	37,0	0,00079	70,00	$\bar{5}.90975$	30,4	0,00008
,8	0,00773	41,00	$\bar{4}.86315$	36,6	0,00073	72,00	$\bar{5}.84930$	30,1	0,00007
,8	0,00725	42,00	$\bar{4}.82683$	36,3	0,00067	74,00	$\bar{5}.78935$	30,0	0,00006
,8	0,00681	43,00	$\bar{4}.79087$	36,0	0,00062	76,00	$\bar{5}.72977$	29,8	6,00005
,0	0,00640	44,00	$\bar{4}.75540$	35,5	0,00057	78,00	$\bar{5}.67064$	29,6	0,00005
,1	0,00602	45,00	$\bar{4}.71992$	35,5	0,00052	80,00	$\bar{5}.61184$	29,4	0,00004
,4	0,00567	46,00	$\bar{4}.68491$	35,0	0,00048	82,00	$\bar{5}.55346$	29,2	0,00004
,5	0,00534	47,00	$\bar{4}.65020$	34,7	0,00045	84,00	$\bar{5}.49543$	29,0	0,00003
,9	0,00504	48,00	$\bar{4}.61574$	34,5	0,00041	86,00	$\bar{5}.43780$	28,8	0,00003
,2	0,00475	49,00	$\bar{4}.58153$	34,2	0,00038	88,00	$\bar{5}.38049$	28,6	0,00002
,5	0,00449	50,00	$\bar{4}.54767$	33,9	0,00035	90,00	$\bar{5}.32344$	28,5	0,00002
,9	0,00424	51,00	$\bar{4}.51395$	33,7	0,00033				
,3	0,00401	52,00	$\bar{4}.48044$	33,5	0,00030				
,7	0,00380	53,00	$\bar{4}.44719$	33,2	0,00028				
,3	0,00360	54,00	$\bar{4}.41427$	32,9	0,00026				
,4	0,00323	55,00	$\bar{4}.38138$	32,9	0,00024				
,4	0,00291	56,00	$\bar{4}.34874$	32,6	0,00022				
,5	0,00262	57,00	$\bar{4}.31639$	32,3	0,00021				
,7	0,00238	58,00	$\bar{4}.28411$	32,3	0,00019				
,0	0,00215	59,00	$\bar{4}.25213$	32,0	0,00018				

Lorsqu'un aimant est ainsi soumis à l'action de quatre plaques disposées symétriquement, l'action qu'il éprouve est la somme de celles qu'exerce chaque plaque considérée isolément. Ainsi, en enlevant deux des plaques, soit celles qui sont situées d'un même côté de l'aimant, soit celles qui sont placées en diagonale, l'action se réduit dans chacun de ces deux cas à la moitié de la valeur qu'elle avait primitivement. C'est ce que prouvent les expériences suivantes qui donnent la valeur du rapport des forces observées pour diverses distances de l'aimant à la surface des plaques dans le cas, d'abord, de quatre plaques, puis de deux, placées successivement d'un même côté et en diagonale.

Épaisseur des plaques, $7^{mm},50$.

DISTANCES du centre de l'aimant à la surface des plaques.	RAPPORT OBTENU.	OBSERVATIONS.
mm 9,87	2,013	Plaques en diagonale.
18,30	2,114	
28,12	2,058	
38,12	2,103	
48,18	1,907	
Moyenne...	2,039	
mm 13,16	1,969	Plaques situées d'un même côté du méridien magnétique.
18,25	1,953	
23,06	1,952	
27,87	2,047	
33,18	2,104	
38,17	2,071	
48,18	2,022	
Moyenne...	2,017	

J'ai encore vérifié la même propriété en expérimentant

d'abord avec les quatre plaques placées autant que possible à des distances égales du barreau aimanté et en supprimant successivement soit une, soit deux, soit trois plaques. La valeur de la force devait être réduite, dans le premier cas aux trois quarts, dans le second à la moitié, et dans le troisième au quart de sa valeur primitive. Or, l'action exercée par les quatre plaques étant représentée par 0,6518, j'ai trouvé, dans le cas où l'une d'elles avait été enlevée, le nombre 0,4934 qui est égal aux 0,757 du premier. En enlevant deux plaques en diagonale, l'action a été réduite aux 0,503 de sa valeur primitive et aux 0,493 quand on n'a laissé encore que deux plaques, mais d'un même côté de l'aimant. Enfin, en enlevant trois des plaques, j'ai obtenu pour la valeur de l'action 0,1529, nombre égal aux 0,235 de 0,6518. Le rapport théorique est ici 0,250. La différence est de $\frac{1}{17}$ et dépend peut-être d'une inégalité dans la situation relative des plaques.

Une autre série d'expériences a été faite en mesurant d'abord la valeur de l'action exercée par chacune des plaques agissant isolément sur le barreau et en les combinant ensuite deux à deux ou trois à trois. Les actions élémentaires, fort peu différentes les unes des autres, ont donné pour moyenne 0,0425. En les combinant deux à deux, j'ai obtenu des valeurs sensiblement égales et dont la moyenne a été 0,0865 au lieu de 0,0850 que j'aurais dû trouver. Les combinaisons ternaires ont donné pour moyenne 0,1280 au lieu de 0,1275. Enfin l'ensemble des quatre plaques a exercé une action égale à 0,1713 qui ne diffère que de $\frac{1}{134}$ de 0,1700, quadruple de 0,0425.

Ces expériences sont importantes parce qu'elles prouvent, contrairement à ce qu'on aurait pu croire, que les plaques n'exercent aucune action les unes sur les autres et que la modification imprimée à chacune d'elles par l'influence magnétique n'est nullement altérée par celle des plaques voisines. Il n'en est pas de même, ainsi que nous le verrons

plus loin, entre les différentes parties d'une même plaque; elles exercent les unes sur les autres, du moins dans certaines circonstances, des réactions très-marquées.

Examinons maintenant comment varient les forces développées dans le cas qui nous occupe, c'est-à-dire quand les oscillations perpendiculaires à l'axe du barreau sont normales à la surface des plaques, lorsque, l'aimant restant le même, le diamètre des plaques augmente ou diminue.

La formule $\frac{N}{e^{ax}x^b}$ est encore applicable : b conserve la même valeur, mais a varie et varie sensiblement en raison inverse du diamètre de la plaque. Cette loi n'est qu'approchée; à mesure que le diamètre décroît, a augmente suivant une loi moins rapide : la différence est d'autant plus forte que le diamètre est plus petit.

Pour le vérifier, j'ai fait réduire le diamètre des plaques de $5^{mm},92$ d'épaisseur qui ont servi aux expériences du tableau VII, d'abord de 120 millimètres à $88^{mm},7$, puis de ce dernier à $59^{mm},5$, et j'ai mesuré, en suivant toujours la même marche, les valeurs de la force développée à diverses distances. Le tableau VIII renferme pour chacune de ces plaques les valeurs observées et, en regard, celles qui ont été calculées. Les discordances sont plus fortes quelquefois que dans les tableaux précédents, mais il faut reconnaître que les observations comportent un peu moins de précision et que les causes de perturbation exercent, à cause de la durée des expériences, une plus grande influence.

TABLEAU VIII.

Numéros des expériences.	Valeurs de x ($x=d+5,92\times0,43$ $=d+2,55$)	$\gamma\log\beta$ observées.	$\gamma\log\beta$ calculées.	Observations
	mm			
1	12,30	0,5763	0,5714	Plaques de cuivre rouge du tabl. VII, réduites en diamètre de 120 millimètres à 88mm,7.
2	12,58	0,5442	0,5437	
3	13,80	0,4386	0,4465	Formule employée :
4	15,58	0,3420	0,3411	
5	16,17	0,3153	0,3138	$\varphi'=\dfrac{N'}{e^{a'x}x^b}$.
6	16,37	0,3009	0,3044	
7	17,85	0,2407	0,2481	$a'=a.n'=0,0419\times1,35=0,0566$.
8	21,17	0,1638	0,1626	$N'=37,63$, $\log N'=1,57553$.
9	23,92	0,1169	"	
10	25,05	0,1041	0,1035	$a=0,0419$ est la valeur qui convient à la plaque de 120 millimètres :
11	26,87	0,0835	0,0844	
12	29,20	0,0669	0,0660	$\dfrac{120}{88,7}=1,353$.
13	29,45	0,0634	0,0641	
14	30,70	0,0566	0,0561	
15	36,05	0,0334	0,0334	
16	40,80	0,0210	0,0215	
17	45,67	0,0139	0,0140	
1	11,26	0,5208	0,5390	Mêmes plaques, réduites en diamètre de 120 millimètres à 59mm,5.
2	12,16	0,4432	0,4492	Formule employée :
3	13,67	0,3337	0,3382	
4	14,30	0,3034	0,3017	$\varphi''=\dfrac{N''}{e^{a''x}x^b}$.
5	15,70	0,2329	0,2372	
6	18,05	0,1612	"	$a''=a.n''=0,0419\times1,92=0,0804$.
7	19,65	0,1226	0,1260	$N''=38,89$, $\log N''=1,58984$.
8	23,75	0,0703	0,0695	
9	26,67	0,0443	0,0467	$a=0,0419$ convient à la plaque de 120 millimètres, et l'on a
10	31,80	0,0231	0,0242	
11	36,55	0,0135	0,0136	$\dfrac{120}{59,5}=2,017$.

La constance de b conduit à un résultat important.

En désignant par a', N' les valeurs que prennent a et N dans la formule $\frac{\mathrm{N}}{e^{ax}x^b}$ quand le diamètre d qui convient à la première devient d', nous voyons que la force φ' développée par la nouvelle plaque est représentée par

$$\varphi' = \frac{\mathrm{N}'}{e^{a'x}x^b}.$$

Soit

$$n' = \frac{a'}{a},$$

on peut écrire :

$$\varphi' = \frac{\mathrm{N}'}{e^{an'x}x^b} = \frac{\mathrm{N}'n'^b}{e^{ax'}x'^b},$$

en posant

$$x' = n'x.$$

D'un autre côté, on sait déjà que la force φ émanée de la plaque de diamètre d à la distance x' est donnée par l'équation

$$\varphi = \frac{\mathrm{N}}{e^{ax'}x'^b};$$

on doit donc avoir

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{\mathrm{N}'n'^b}{\mathrm{N}} = \mathrm{K},$$

K étant une quantité indépendante de x, variable seulement avec le diamètre d'.

Ainsi les forces exercées par les plaques de diamètres d' et d, aux distances x pour la première et $n'x$ pour la deuxième, doivent être dans un rapport constant.

C'est ce qui résulte, en effet, des valeurs du tableau VIII. En plaçant la plaque de $88^{\mathrm{mm}},7$ à une distance arbitraire x du barreau et celle de 120 millimètres à la distance

$$n'x = x \times 1,35,$$

le rapport des forces développées par les deux plaques est

très-sensiblement constant et égal à 1,69, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant qui renferme les valeurs de x, de $x \times 1,35$ et les forces correspondantes, observées pour la plaque de $88^{mm},7$, calculées pour celle de 120 millimètres. Quoique les forces comparées varient dans le rapport de 40 à l'unité, leurs rapports, à l'exception des septième et huitième, diffèrent peu de la moyenne.

Tableau IX. — *Valeurs du rapport des actions exercées sur le même aimant par les deux plaques de $88^{mm},7$ et de 120 millimètres, placées : la première à la distance quelconque x, la seconde à la distance $x \times 1,35$.*

	VALEURS de x	VALEURS observées, correspondantes de $\gamma \log \beta$ pour la plaque de $88^{mm},7$.	VALEURS de $x \times 1,35$	VALEURS calculées, correspondantes de $\gamma \log \beta$ pour la plaque de 120 millim.	RAPPORTS des actions exercées par les deux plaques.
1	12,30	0,5763	16,60	0,3383	1,704
2	12,58	0,5442	16,98	0,3230	1,685
3	13,80	0,4386	18,63	0,2646	1,658
4	15,58	0,3420	21,03	0,2021	1,692
5	16,17	0,3153	21,82	0,1858	1,697
6	16,37	0,3009	22,09	0,1803	1,669
7	17,85	0,2407	24,09	0,1472	1,635
8	21,17	0,1638	28,57	0,0931	1,759
9	23,92	0,1169	32,29	0,0692	1,689
10	25,05	0,1044	33,81	0,0611	1,709
11	26,87	0,0835	36,27	0,0500	1,671
12	29,20	0,0669	39,42	0,0390	1,716
13	29,45	0,0634	39,75	0,0382	1,667
14	30,70	0,0566	41,44	0,0334	1,694
15	36,05	0,0334	48,66	0,0197	1,693
16	40,80	0,0210	55,08	0,0127	1,654
17	45,67	0,0139	61,65	0,0082	1,688
				Moy...	1,687

En plaçant de même la plaque de $59^{mm},5$ à une distance quelconque x du barreau et celle de 120 millimètres à la distance $n''x = x \times 1,92$, la première action est à la seconde dans le rapport de 2,80 à l'unité, ainsi que le montre le tableau suivant où les forces comparées varient encore dans le rapport de 40 à l'unité : à l'exception des neuvième et dixième, les rapports sont sensiblement constants :

Tableau X. — *Valeurs du rapport des actions exercées sur le même aimant par les deux plaques de $59^{mm},5$ et de 120 millimètres, placées : la première à la distance quelconque x, la seconde à la distance $x \times 1,92$.*

	VALEURS		VALEURS		RAPPORTS des actions exercées par les deux plaques.
	de x	observées, correspondantes de $\gamma \log \beta$ pour la plaque de $59^{mm},5$.	de $x \times 1,92$	calculées, correspondantes de $\gamma \log \beta$ pour la plaque de 120 millim.	
1	11,26	0,5208	21,62	0,1896	2,746
2	12,13	0,4432	23,35	0,1587	2,793
3	13,67	0,3337	26,25	0,1195	2,793
4	14,30	0,3034	27,46	0,1067	2,843
5	15,70	0,2329	30,14	0,0835	2,788
6	18,05	0,1612	34,66	0,0570	2,830
7	19,65	0,1226	37,73	0,0445	2,754
8	23,75	0,0703	45,60	0,0246	2,862
9	26,67	0,0443	51,21	0,0165	2,679
10	31,80	0,0231	61,06	0,0086	2,699
11	36,55	0,0135	70,18	0,0048+	2,800—
	Moyenne des huit premières valeurs...				2,801

Il résulte de là qu'on peut substituer, dans le tableau VIII,

aux expressions

$$\varphi' = \frac{N'}{e^{a'x} x^b},$$

$$\varphi'' = \frac{N''}{e^{a''x} x^b}$$

qui ont servi pour le calcul des valeurs de $\gamma \log \beta$, les formules

$$\varphi' = K' \frac{N}{e^{ax'} x'^b},$$

$$\varphi'' = K'' \frac{N}{e^{ax''} x''^b};$$

le facteur $\frac{N}{e^{ax'} x'^b}$, $\frac{N}{e^{ax''} x''^b}$ étant celui qui convient à la plaque du diamètre de 120 millimètres (expériences du tableau VII), en adoptant d'ailleurs pour la plaque de $88^{mm},7$,

$$x' = n' x = 1{,}35\, x, \quad K' = 1{,}69$$

et pour celle de 59,5,

$$x'' = n'' x = 1{,}92\, x, \quad K'' = 2{,}80.$$

Les mêmes conséquences découlent d'expériences faites avec les plaques de $5^{mm},06$ du tableau IV, réduites de 110 millimètres à 71 millimètres, de 71 millimètres à 41 millimètres. Les forces exercées par cette plaque étant représentées par la formule $\frac{N}{e^{ax} x^b}$ (tableau IV) ont diminué progressivement avec le diamètre et ont pu être calculées par l'expression $K \frac{N}{e^{ax'} x'^b}$, en prenant $x' = n'x$ et adoptant les valeurs suivantes :

Diamètre.	Valeurs de n'.	Valeurs de K.	Rapport des rayons
71	1,54	1,97	1,554
41	2,50	4,23	2,660

Les valeurs de n' sont, comme pour les plaques tirées de celles de 120 millimètres, inférieures aux rapports correspondants des rayons des plaques : K exprime dans chaque cas le rapport des actions exercées par la plaque examinée et celle de 110 millimètres aux distances homologues, c'est-à-dire aux distances x pour la petite plaque et $n'x$ pour celle de 110 millimètres.

Je n'inscris pas les expériences elles-mêmes : elles sont moins précises que celles du tableau VIII, parce que je n'avais que deux plaques à ma disposition.

La formule $\frac{N}{e^{ax}x^b}$ paraît convenir encore au cas de plaques d'un diamètre inférieur à 41 millimètres, mais la valeur de a ne varie plus suivant la même loi. Il est juste de remarquer d'un autre côté que la portion active de l'aimant cesse probablement d'être la même, et on ne doit pas être surpris si les résultats précédents cessent de se vérifier. J'ai laissé de côté l'étude du cas des plaques très-petites, étude sur laquelle je me propose de revenir.

Les quantités n', n'' diffèrent peu de $\frac{d}{d'}$, $\frac{d}{d''}$, d'autant moins que les diamètres sont plus rapprochés : au lieu de les déterminer en partant d'équations de condition, il est préférable de rechercher à quelles distances il faut mettre les plaques pour obtenir un rapport constant et indépendant de x entre les valeurs de $\gamma \log \beta$. Des calculs assez rapides indiquent bien vite quelles corrections doivent subir les quantités $\frac{d}{d'}$, $\frac{d}{d''}$ pour satisfaire à la condition de la constance du rapport.

Les différences $\frac{d}{d'} - n'$, $\frac{d}{d''} - n''$ sont assez petites pour qu'on puisse considérer les plaques, lorsqu'elles sont placées aux distances homologues, comme vues du pôle sensiblement sous le même angle. En réunissant les résultats

fournis par les différentes plaques sur lesquelles ont porté nos expériences, si nous mettons la plus petite, que je désignerai par A, à une distance quelconque du pôle N (*fig.* 11) et les autres B, C, D, E, aux distances homologues, nous pouvons former le tableau suivant qui indique les distances et les actions relatives de ces différentes plaques :

Plaques.	A.	B.	C.	D.	E.
Distances relatives...	1	1,35	1,54	1,92	2,50
Actions relatives.....	1	$\frac{1}{1,69}$	$\frac{1}{1,97}$	$\frac{1}{2,80}$	$\frac{1}{4,23}$

Il est entendu que si l'on rapproche ou si l'on éloigne le pôle N de la plaque A, les autres plaques devront être rapprochées ou éloignées elles-mêmes de la première, de manière à conserver les mêmes rapports entre leurs distances à N. En réalité, les plaques B, C, D, E sont proportionnellement plus rapprochées que la plaque A et vues du pôle N sous un angle un peu plus grand.

La constance du rapport des actions exercées par deux plaques sur ce même aimant, lorsque ces plaques sont vues sous le même angle du pôle de l'aimant, quelles que soient du reste leurs distances à ce pôle, établit une grande analogie entre ces phénomènes et ceux du rayonnement de la chaleur et de la lumière. Si l'analogie était complète, les plaques B, C, D, E recevant du pôle N des quantités d'action égales entre elles, de même qu'elles en recevraient des quantités absolues de chaleur égales, si le pôle N était remplacé par une source de chaleur, devraient à leur tour exercer sur ce pôle des actions variant à peu près en raison inverse du carré de la distance. Il est dès lors naturel de rechercher si les actions relatives des diverses plaques peuvent être représentées par une même puissance de la distance correspondante. En faisant les calculs, on

trouve :

$$1{,}69 = (1{,}35)^{1{,}748}$$
$$1{,}97 = (1{,}54)^{1{,}570}$$
$$2{,}80 = (1{,}92)^{1{,}578}$$
$$4{,}23 = (2{,}50)^{1{,}574}$$

L'action paraît donc diminuer moins rapidement que suivant la loi ordinaire du rayonnement : elle varie en raison inverse d'une puissance de la distance qui décroît à mesure que la distance augmente, et tend vers une limite constante. Mais je n'ose présenter ces conclusions comme bien certaines ; elles doivent être évidemment contrôlées par des expériences plus nombreuses.

Je renvoie de même à un travail ultérieur l'examen d'une question très-intéressante, celle de savoir si l'action d'une plaque peut être considérée comme la somme des actions exercées par les différents anneaux dans lesquels on peut la décomposer. D'après les expériences que j'ai faites sur les anneaux détachés de la plaque de 120 millimètres successivement découpée, une plaque circulaire décomposée par la pensée en deux parties, une plaque centrale et un anneau, exerce une action qui est tantôt supérieure, tantôt inférieure à la somme de celles qu'exercent la plaque et l'anneau considérés séparément. Les différences sont assez petites, mais elles dépassent dans certains cas les incertitudes des expériences. Ainsi, en ajoutant à une plaque de 91 millimètres l'anneau qui la transforme en une plaque de 120 millimètres, la continuité *diminue* l'action de l'anneau. La somme des actions de la plaque et de l'anneau, considérés isolément, est *supérieure* à celle fournie par l'observation : l'excès est peu considérable, de $\frac{1}{48}$ seulement et indépendant de la distance ; de sorte que dans ce cas on pourrait admettre que l'action du système continu est égale à la somme des actions des parties qui le composent.

Si au contraire on ajoute à une plaque de $62^{mm},4$ l'an-

neau qui la transforme en une plaque de $87^{mm},9$, la continuité *augmente* l'action de l'anneau. La somme des actions de la plaque et de l'anneau, envisagés séparément, est *inférieure* à celle que donne l'observation. La différence est encore indépendante de la distance et s'élève à $\frac{1}{10}$ environ.

Les conséquences théoriques qui peuvent résulter des recherches entreprises dans cette direction sont trop importantes pour que je puisse présenter, avant de nouvelles expériences, les conclusions qui précèdent comme définitives. Je me propose de revenir plus tard sur cette question.

Axe du barreau parallèle à la surface des plaques : oscillations perpendiculaires à cet axe et parallèles à la surface des plaques.

Supposons actuellement que le barreau aimanté, au lieu d'exécuter des oscillations normales à la surface des plaques, se meuve parallèlement à leur direction, condition qui sera réalisée en laissant l'aimant effectuer, comme dans le cas précédent, ses oscillations de part et d'autre de la verticale et en plaçant deux plaques au-dessous de lui dans un plan horizontal, de manière que dans l'état de repos les pôles correspondent aux centres des plaques. Pour trouver la loi de la distance, j'ai dû encore rechercher d'abord en comparant les actions exercées sur la même aiguille par des plaques d'épaisseurs différentes, à quelle profondeur au-dessous de la surface était située la couche qui devait être considérée comme centre d'action ; j'ai reconnu qu'on obtenait des rapports constants entre les forces développées dans des plaques d'épaisseurs différentes quand on comptait les distances de l'axe de l'aimant à la couche située aux 0,33 ou au tiers de l'épaisseur au-dessous de la surface. De plus, ces rapports étaient les mêmes que ceux fournis par les mêmes plaques dans le premier cas examiné, lors des oscillations normales. Il était dès lors naturel de chercher une formule

empirique propre à lier les résultats de l'observation en prenant pour distances les valeurs d'une variable y déterminée par l'équation

$$y = d \times 0,33\, m;$$

d représentant la distance du centre de l'aimant à la surface de la plaque, m l'épaisseur de cette dernière.

Après bien des tentatives infructueuses, j'ai trouvé qu'en appelant ψ la force développée par des oscillations parallèles à la surface des plaques, on avait entre ψ et y la relation suivante :

(6) $$\psi = \frac{P}{e^{ay}y^{b}\left(1 + \operatorname{tang}\frac{\pi}{2}\alpha y\right)};$$

a ayant la valeur convenable aux oscillations normales, même système; b étant toujours égal à 1,393; α étant une nouvelle constante, indépendante comme les premières de l'épaisseur des plaques; P un coefficient variable au contraire avec cette même épaisseur.

Les tableaux XI, XII, XIII et XIV présentent, d'une part, les résultats des expériences faites avec les plaques étudiées dans le premier cas, et de l'autre les valeurs calculées par la formule (6); celles-ci sont tantôt plus grandes, tantôt plus petites que les valeurs observées, de quantités qui dépassent rarement les incertitudes des observations. On remarque encore dans le cas des oscillations parallèles, comme dans celui des oscillations normales, que la formule donne, pour les très-grandes valeurs de la variable, des nombres trop petits.

La constante α pourrait à la rigueur être déterminée au moyen d'une seule observation, mais je dois dire que je l'ai calculée de manière à satisfaire à l'ensemble des expériences du tableau XI. Une seule observation a donc suffi pour le calcul du coefficient P.

Les nombres qui représentent les distances du centre de l'aimant à la surface des plaques sont à fort peu près les mêmes dans tous les tableaux, parce que je me suis servi presque toujours, pour amener l'aimant à une distance constante de la plaque, de cylindres en laiton dont le diamètre avait été mesuré au sphéromètre et que je plaçais au-dessous de l'aimant en abaissant celui-ci jusqu'à ce qu'il fût en contact avec l'arête supérieure. J'ai toujours eu soin de m'assurer que les pôles étaient à la même distance des plaques.

TABLEAU XI. — *Résultats des expériences faites avec deux plaques de cuivre rouge, de* 110 *millimètres de diamètre, du poids moyen de* $635^{gr},45$, *de* $7^{mm},50$ *d'épaisseur, disposées horizontalement, et l'aimant de* 150 *millimètres de longueur et de* $6^{mm},36$ *de diamètre.* (*Plaques du tableau II.*)

NUMÉROS des expériences	VALEURS DE d	y $7,50\times 0,33=2,47$	FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS CALCULÉES par la formule $\psi=\dfrac{P}{e^{ay}y^{b}\left(1+\operatorname{tang}\frac{\pi}{2}\alpha y\right)}$.	OBSERVATIONS.
	mm	mm			
1	4,23	6,70	0,5046	0,5062	*Données des calculs :*
2	4,63	7,10	0,4582	0,4537	$a=0,0458$ } comme au tableau II,
3	4,93	7,40	0,4150	0,4188	$b=1,393$ }
4	6,40	8,87	0,2931	"	$\alpha=0,0192$,
5	7,09	9,56	0,2480	0,2505	
6	9,24	11,71	0,1600	0,1626	$\log\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right)=0,23754$.
7	10,97	13,44	0,1172	0,1186	
8	12,99	15,46	0,0847	0,0847	On a pris, d'après l'expérience 4,
9	18,05	20,52	0,0400	0,0396	
10	23,36	25,83	0,0197	0,0194	$P=11,814$, $\log P=1,07241$
11	28,62	31,09	0,0103	0,0099	
12	32,70	35,17	0,0065	0,0059	

TABLEAU XII. — *Résultats des expériences faites avec deux plaques de cuivre rouge de* $10^{mm},20$ *d'épaisseur, disposées horizontalement. (Plaques et aimant du tableau III.)*

NUMÉROS des expériences.	VALEURS DE d	VALEURS DE y $10,20 \times 0,33 = 3,37$	FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS CALCULÉES par la formule $\psi = \frac{P}{e^{ay} y^b \left(1 + \tang \frac{\pi}{2} \alpha y\right)}$.	OBSERVATIONS.
	mm	mm			
1	4,28	7,65	0,3497	0,3520	*Données des calculs :* Valeurs de a, de b et de α du tableau XI. On a pris, d'après l'expérience 5, $P = 10,552$, $\log P = 1,02334$.
2	4,63	8,00	0,3247	0,3219	
3	4,93	8,30	0,2952	0,2989	
4	6,35	9,72	0,2189	0,2170	
5	7,09	10,46	0,1859	"	
6	9,34	12,71	0,1204	0,1207	
7	10,97	14,34	0,0881	0,0907	
8	12,99	16,36	0,0642	0,0655	
9	18,15	21,52	0,0298	0,0308	
10	23,36	26,73	0,0151	0,0154	
11	28,62	31,99	0,0079	0,0079	
12	32,70	36,07	0,0051	0,0046	

TABLEAU XIII. — *Résultats des expériences faites avec deux plaques de cuivre rouge de* $5^{mm},06$ *d'épaisseur, disposées horizontalement.* (*Plaques et aimant du tableau IV.*)

NUMÉROS des expériences	VALEURS DE d	VALEURS DE y $5,06 \times 0,33 = 1,67$	FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS CALCULÉES par la formule $\psi = \dfrac{P}{e^{ay} y^b \left(1 + \tang \dfrac{\pi}{2} \alpha y\right)}$.	OBSERVATIONS.
	mm	mm			
1	4,28	5,95	0,4888	0,4994	Valeurs de a, de b et de α du tableau XI. On a pris, d'après l'expérience 5, $P = 9,344$, $\log P = 0,97052$.
2	4,63	6,30	0,4488	0,4481	
3	4,93	6,60	0,4094	0,4119	
4	6,35	8,02	0,2816	0,2832	
5	7,09	8,76	0,2383	"	
6	9,24	10,91	0,1523	0,1502	
7	10,97	12,64	0,1097	0,1082	
8	12,99	14,66	0,0765	0,0764	
9	18,05	19,72	0,0356	0,0351	
10	23,36	25,03	0,0175	0,0170	
11	28,62	30,25	0,0091	0,0087	
12	32,70	34,37	0,0057	0,0052	

TABLEAU XIV. — *Résultats des expériences faites avec deux plaques de cuivre rouge, de* $2^{mm},67$ *d'épaisseur, disposées horizontalement.* (*Plaques et aimant du tableau V.*)

NUMÉROS des expériences.	VALEURS DE d	VALEURS DE y $2,67 \times 0,33 = 0,88$	FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS CALCULÉES par la formule $\psi = \dfrac{P}{e^{ay} y^b \left(1 + \tang \dfrac{\pi}{2} \alpha y\right)}$.	OBSERVATIONS.
1	mm 4,33	mm 5,21	0,3379	0,3426	Valeurs de a, de b et de α du tableau XI. On a pris, d'après l'expérience 4, $P = 5,050$, $\log P = 0,70325$.
2	4,63	5,51	2,3010	0,3097	
3	5,03	5,91	0,2689	0,2726	
4	6,35	7,23	0,1873	"	
5	7,09	7,97	0,1543	0,1553	
6	9,24	10,12	0,0969	0,0953	
7	10,97	11,85	0,0688	0,0677	
8	12,99	13,87	0,0458	0,0471	
9	18,05	18,93	0,0218	0,0213	
10	23,36	24,24	0,0106	0,0102	
11	28,63	29,50	0,0055	0,0052	

La loi de l'épaisseur est la même, ainsi que je l'ai déjà annoncé, pour les plaques horizontales et pour les plaques verticales. Il suffit, pour le vérifier, de comparer les valeurs de N et de P qui répondent aux mêmes plaques. Voici les résultats de cette comparaison :

Epaisseur des plaques.	Valeurs de $\frac{N}{P}$.
mm	
10,20	3,441
7,50	3,386
5,06	3,446
2,67	3,341
Moyenne....	3,403

La dernière valeur seule diffère sensiblement des trois premières et s'écarte de la moyenne de $\frac{1}{55}$. On peut donc considérer les coefficieuts N et P comme variant proportionnellement l'un à l'autre lorsque l'épaisseur change. Il résulte de là que pour connaître l'influence de l'épaisseur il suffit de faire les expériences avec les plaques horizontales, sans qu'il soit nécessaire de les répéter sur les plaques verticales. C'est en effet ainsi que j'ai procédé : j'indique un peu plus loin les résultats auxquels je suis parvenu.

Il importe de remarquer que le rapport entre les forces correspondantes aux oscillations normales et celles qui répondent aux oscillations parallèles pour des plaques de 110 millimètres de diamètre est égal non à 3,403, mais à la moitié de ce nombre ; c'est-à-dire à 1,701. Les valeurs de N ont été obtenues en effet avec quatre plaques, tandis que celles de P l'ont été avec deux seulement : il faut donc prendre la moitié du rapport $\frac{N}{P}$.

Indiquons actuellement la loi suivant laquelle varie la force développée par les oscillations parallèles lorsque le diamètre de la plaque augmente ou diminue.

Quand le diamètre de la plaque change, l'épaisseur restant constante, l'expression

$$\frac{P}{e^{\alpha y} y^{b}\left(1 + \operatorname{tang}\frac{\pi}{2}\alpha y\right)}$$

représente encore l'action de la plaque ; b conservant toujours la valeur 1,393 ; a prenant la valeur correspondante au cas où la plaque est verticale au lieu d'être horizontale ; α augmentant à mesure que le diamètre diminue.

Cette formule est en défaut quand le diamètre de la plaque devient trop petit, soit que la portion active de l'aimant ne soit plus la même et que par suite son centre d'action cesse de coïncider avec celui de la plaque, ou pour d'autres causes inconnues. On ne peut plus représenter les observations en adoptant pour α une valeur constante ; cette quantité devient fonction de la distance y et diminue à mesure que y augmente.

Je citerai d'abord les expériences faites avec le système de plaques du tableau VII, plaques dont l'épaisseur était de $5^{mm},92$ et le diamètre de 120 millimètres. Les valeurs calculées s'accordent sensiblement, sauf celles qui répondent aux grandes distances, avec les valeurs observées.

La courbe correspondante décroît très-rapidement ainsi que la courbe DEF (*fig.* 10) à mesure que la distance augmente ; mais je n'ai pas cru devoir la reproduire.

TABLEAU XV.

NUMÉROS des expériences.	VALEURS DE		FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS CALCULÉES par la formule $\psi = \frac{P}{e^{ay} y^b \left(1 + \tang \frac{\pi}{2} \alpha y\right)}$.	OBSERVATIONS.
	d	y $5{,}92 \times 0{,}33 = 1{,}97$			
	mm	mm			
1	4,28	6,25	0,5069	0,5165	$a = 0{,}0419$ comme au tableau VII.
2	4,93	6,90	0,4152	0,4314	$\alpha = 0{,}0179$,
3	6,35	8,32	0,2997	"	
4	7,09	9,06	0,2506	0,2550	$\log\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right) = 0{,}20718$.
5	9,24	11,21	0,1646	0,1646	
6	10,97	12,94	0,1226	0,1205	On a pris, d'après l'expérience 3,
7	12,99	14,96	0,0877	0,0863	$P = 10{,}157$, $\log P = 1{,}00676$.
8	18,05	20,02	0,0417	0,0414	
9	23,36	25,33	0,0214	0,0209	
10	28,62	30,59	0,0115	0,0111	
11	32,70	34,67	0,0074	0,0069	

Les mêmes plaques, réduites de 120 millimètres à $88^{mm},7$ et de $88^{mm},7$ à $59^{mm},5$, ont donné naissance, sous l'action de l'aimant, à des forces représentées par des expressions analogues, ainsi que le prouve le tableau suivant :

TABLEAU XVI.

NUMÉROS des expériences.	VALEURS DE d	VALEURS DE y	FORCES observées ou valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.	VALEURS CALCULÉES par la formule $\psi = \frac{P}{e^{ay} y^b \left(1 + \tang \frac{\pi}{2} \alpha y\right)}$.	OBSERVATIONS.
	mm	mm			
1	4,28	6,25	0,4633	0,4490	Plaques de cuivre rouge du tabl. XV, réduites de 120 millimètres à $88^{mm},7$. $a=0,0419\times 1,35$ comme au tabl. VIII, $\alpha=0,0240$, $\log\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right)=0,33445$. On a pris : $P=10,172$, $\log P=1,00741$.
2	5,03	7,00	0,3636	0,3586	
3	6,35	8,32	0,2552	0,2509	
4	7,09	9,06	0,2078	0,2087	
5	9,24	11,21	0,1343	0,1288	
6	10,97	12,94	0,0926	0,0904	
7	13,09	15,06	0,0612	0,0606	
8	18,05	20,02	0,0272	0,0260	
9	23,36	25,33	0,0122	0,0118	
1	4,28	6,25	0,3509	0,3605	Plaques précédentes réduites de $88^{mm},7$ à $59^{mm},5$. $a=0,0419\times 1,92$ comme au tabl. VIII, $\alpha=0,0352$, $\log\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right)=0,50062$. On a pris, d'après l'expérience 3, $P=10,287$, $\log P=1,01229$.
2	5,03	7,00	0,2780	0,2798	
3	6,35	8,32	0,1841	"	
4	7,09	9,06	0,1486	0,1508	
5	9,24	11,21	0,0827	0,0854	
6	10,97	12,94	0,0541	0,0554	
7	12,99	14,96	0,0336	0,0345	
8	18,05	20,02	0,0112	0,0107	

Les valeurs de α et de a varient proportionnellement l'une à l'autre ; on a, en effet :

Diamètre des plaques.	Valeurs du rapport $\frac{\alpha}{a}$.
110^{mm}	$\frac{0,0192}{0,0458} = 0,419$
120^{mm}	$\frac{0,0179}{0,0419} = 0,427$
$88^{mm},7$	$\frac{0,0240}{0,0419 \times 1,35} = 0,424$
$59^{mm},5$	$\frac{0,0352}{0,0419 \pm 1,92} = 0,437$
Moyenne. . .	0,427

Il résulte de là qu'en appelant α' la valeur que prend α quand le diamètre d qui convient à celle-ci devient d', on a $\alpha' = n'\alpha$, n' exprimant le rapport qui existe entre les valeurs de a' et de a qui conviennent aux mêmes plaques.

Une autre conséquence très-importante résulte de la comparaison des valeurs de P. Ces valeurs sont, en effet :

Pour la plaque de	120^{mm}.	10,157
Pour celle de	88,7.	10,172
Pour celle de	59,5.	10,287

c'est-à-dire égales entre elles. Si on employait dans le calcul la valeur moyenne 10,205 au lieu de celles que nous avons adoptées, les différences seraient évidemment plus petites que les incertitudes des expériences. On peut donc regarder P comme indépendant du diamètre.

Des expériences analogues ont été faites avec les plaques de $5^{mm},06$ du tableau XIII, réduites successivement en diamètre de 110 millimètres à 89 millimètres, de 89 millimètres à 71 millimètres et de 71 millimètres à 41. J'ai pu représenter par la formule les observations des plaques

de 89 millimètres et de 71 millimètres en adoptant pour P la valeur 9,34 trouvée pour le diamètre de 110 millimètres. Mais il ne m'a pas été possible de représenter celles de la plaque de 41 millimètres en adoptant pour α une valeur constante : ainsi en conservant pour P la même valeur, il aurait fallu prendre :

Pour	$y = 8{,}02^{\text{mm}}$	$\alpha = 0{,}0623$
	$y = 10{,}91$	$\alpha = 0{,}0584$
	$y = 14{,}66$	$\alpha = 0{,}0503$

Il est donc probable que l'expression $\dfrac{P}{e^{ay} y^b \left(1 + \tang \frac{\pi}{2} \alpha y\right)}$ n'est plus applicable dans le cas des plaques de petit diamètre. Je serai obligé d'étudier ce cas d'une manière spéciale.

Lorsque les oscillations s'effectuent dans le sens normal à la plaque, les actions exercées sur l'aimant par deux plaques de même épaisseur, mais de diamètres inégaux, sont dans un rapport constant, pourvu que les plaques soient placées aux distances homologues ; distances qui sont à peu près proportionnelles aux rayons. Il n'est pas sans intérêt d'examiner si la même propriété subsiste dans le cas où le sens des oscillations est parallèle à la plaque au lieu de lui être normal. Comparons, comme dans le premier cas, les forces émanées des plaques de 120 millimètres, $88^{\text{mm}},7$ et $59^{\text{mm}},5$.

En représentant par a' et α' les valeurs que prennent pour le diamètre d' les quantités a et α qui conviennent au diamètre d, nous savons que l'action ψ' exercée par la plaque de diamètre d' à la distance y, est exprimée par

$$\psi' = \frac{P}{e^{a'y} y^b \left(1 + \tang \frac{\pi}{2} \alpha' y\right)},$$

ou par

$$\psi' = \frac{\mathrm{P}\, n'^b}{e^{a y'} y'^b \left(1 + \tang \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\alpha'}{n'} \cdot y'\right)},$$

en posant

$$a' = n' a, \quad y' = n' y.$$

D'un autre côté, l'action ψ exercée par la plaque de diamètre d à la distance y' est exprimée par

$$\psi = \frac{\mathrm{P}}{e^{a y'} y'^b \left(1 + \tang \frac{\pi}{2} \alpha y'\right)}.$$

On aura donc

$$\frac{\psi'}{\psi} = n'^b,$$

si

$$\alpha' = n' \alpha;$$

nous savons déjà que cette relation est satisfaite.

On pourrait donc se dispenser de faire les calculs de comparaison et conclure des valeurs adoptées pour α' et α'', qu'il existe un rapport constant entre les actions excercées dans le cas des oscillations parallèles par deux plaques de diamètres différents placées aux distances homologues, et de plus que ce rapport est égal à n'^b, n' représentant le rapport des distances. Mais cette propriété est trop importante pour que la vérification numérique puisse être regardée comme inutile. Le tableau suivant renferme les valeurs de ces rapports, d'une part pour les plaques de $88^{\mathrm{mm}},7$ et de 120 millimètres, de l'autre pour celles de $59^{\mathrm{mm}},5$ et de 120 millimètres placées à des distances variant dans le même rapport que dans le cas des oscillations normales.

TABLEAU XVII. — *Valeurs du rapport des actions exercées sur le même aimant, d'abord par les deux plaques de 88mm,7 et de 120 millimètres, placées : la première à la distance quelconque y, la seconde à la distance y × 1,35; ensuite par celles de 59mm,5 et de 120 millimètres, placées : la première à la distance quelconque y, la seconde à la distance y × 1,92.*

	VALEURS		VALEURS		RAPPORTS des actions exercées par les deux plaques.	
	de y	observées, correspondantes de $y \log \beta$ pour la petite plaque.	de $y \times 1,35$ ou de $y \times 1,92$.	calculées, correspondantes de $y \log \beta$ pour la plaque de 120 millim.		
1	6,25	0,4633	8,43	0,2956	1,567	Plaque de 88mm,7.
2	7,00	0,3636	9,45	0,2348	1,549	
3	8,32	0,2552	11,23	0 1650	1,547	
4	9,06	0,2078	12,23	0,1369	1,518	
5	11,21	0,1343	15,13	0,0843	1,593	
6	12,94	0,0926	17,46	0,0595	1,547	
7	15,06	0,0612	20,33	0,0397	1,543	
8	20,02	0,0272	27,03	0,0170	1,604	
				Moy...	1,56	
1	6,25	0,3509	11,99	0,1428	2,457	Plaque de 59mm,5.
2	7,00	0,2780	13,44	0,1110	2,505	
3	8,32	0,1841	15,98	0,0738	2,494	
4	9,06	0,1486	17,39	0,0599	2,483	
5	11,21	0,0827	21,52	0,0338	2,446	
6	12,94	0,0541	24,85	0,0221	2,443	
7	14,96	0,0336	28,72	0,0138	2,431	
				Moy...	2,47	

J'ai supprimé pour la plaque de 88mm,7 l'observation qui se rapporte à la distance $y = 25,33$, et pour celle de 59mm,5 celle relative à la distance $y = 20,02$, parce que les valeurs calculées correspondantes pour la plaque de 120 milli-

mètres répondent à des distances où la formule donne des valeurs trop petites. Les valeurs comparées varient pour les deux premières plaques dans le rapport de 17 à l'unité, pour les deux autres dans celui de 10 à 1, et les rapports sont tantôt plus grands, tantôt plus petits que la moyenne. De plus les valeurs de n'^{b} sont pour les plaques de 88^{mm},7 et de 120 millimètres d'une part, pour celle de 59^{mm},5 et de 120 millimètres de l'autre, respectivement égales à 1,52 et 2,47, nombres qui diffèrent très-peu des moyennes obtenues.

Les expériences que j'ai faites sur les plaques de 89 millimètres et de 71 millimètres provenant de celles de 110 millimètres conduisent à la même relation entre les valeurs de α et de α' et, par suite, à la même conséquence en ce qui concerne les rapports des actions exercées par ces différentes plaques.

Ainsi, dans le cas des oscillations parallèles, les actions exercées par les plaques de différents diamètres varient en raison inverse d'une puissance de la distance représentée par 1,393; quand le diamètre ne varie que d'une fraction peu considérable de sa valeur primitive, la même loi s'applique au diamètre. Dans le cas des oscillations normales, on trouve *à peu près* la même loi, mais l'exposant de la distance est plus considérable, il varie de 1,75 à 1,58 quand le diamètre passe de 120 à 88^{mm},7 et 59,5.

On trouve encore une très-grande différence entre les deux espèces d'oscillations quand on compare les actions exercées par une plaque à celles des diverses parties circulaires dans lesquelles on peut la décomposer. Ainsi, en découpant la plaque de 120 millimètres en deux parties, une plaque circulaire de diamètre moindre et un anneau, nous avons vu que dans le cas des oscillations normales, l'action de la plaque continue diffère, mais diffère peu, de la somme des actions exercées par les deux parties qui la composent. Il n'en est plus de même lors des oscillations parallèles : un anneau qui, considéré isolément, exerce une action excessi-

vement faible, accroît dans une proportion considérable celle d'une plaque circulaire dont il fait partie. Les expériences ne peuvent laisser à cet égard aucun doute. Ainsi, ayant détaché de la plaque de 120 millimètres un anneau dont le diamètre intérieur était de 91 millimètres, j'ai trouvé qu'à $3^{mm},17$ de distance, entre l'arête inférieure de l'aimant et la surface de la plaque, les actions étaient représentées par

0,2997	pour la plaque de	120 millimètres,
0,2582	»	91 millimètres.

Si l'action de la première plaque était la somme de celles exercées par la plaque de 91 millimètres et par l'anneau, j'aurais dû obtenir pour l'action de celui-ci le nombre 0,0415 ; l'expérience a donné une valeur cent fois plus petite environ, exprimée par 0,00046. Ainsi l'anneau qui isolé exerçait une action presque nulle augmentait cependant de près d'un sixième l'effet de la plaque de 91 millimètres.

De même, en séparant de la plaque de $88^{mm},7$ un anneau de $62^{mm},4$ de diamètre intérieur, j'ai trouvé à la même distance que précédemment :

0,2552	pour la plaque de	88,7
0,1912	»	62,4

L'anneau aurait donc dû exercer une action égale à 0,0640. L'expérience a donné 0,0014, c'est-à-dire une valeur près de cinquante fois plus petite.

Ces différences entre les deux sortes d'oscillations dépendent probablement de la direction des courants qui s'établissent dans la plaque et méritent d'être étudiées avec soin. J'espère pouvoir y revenir plus tard.

Lorsqu'un aimant dont la direction est, dans l'état de repos, parallèle à la surface des plaques, oscille d'abord dans le sens normal, puis ensuite dans le sens parallèle à cette

surface, le rapport des forces développées dans les deux cas a pour expression, d'après les formules (5) et (6),

$$\frac{\varphi}{\psi} = \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{P}} \cdot \frac{e^{ay} y^b}{e^{ax} x^b} \left(1 + \operatorname{tang} \frac{\pi}{2} \alpha y\right),$$

et varie pour une plaque donnée avec la distance d de l'axe de l'aimant à la surface de la plaque, d'autant plus que l'épaisseur est plus grande. On pourrait déduire soit de la formule qui donne la valeur de $\frac{\varphi}{\psi}$, soit des expériences qui précèdent, les valeurs diverses que prend le rapport des deux forces quand on change les conditions des expériences : mais chacune de ces forces variant avec la distance suivant une loi différente, il suffit ici d'examiner ce que devient le rapport des coefficients N et P quand le diamètre change. Le premier N augmentant à mesure que le diamètre de la plaque diminue, tandis que le second P est indépendant de ce diamètre, le rapport $\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{P}}$ augmente quand le diamètre décroît : il prend les valeurs suivantes pour les plaques essayées, en supposant que pour chaque sens d'oscillations l'aimant soit soumis à l'action du même nombre de plaques. Nous savons déjà qu'il n'est pas nécessaire d'avoir égard à l'épaisseur.

Diamètre des plaques.	Valeurs de $\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{P}}$.
120mm	1,67
88,7	1,84
59,5	1,91

Ce rapport semble se rapprocher de 2 à mesure que le diamètre diminue.

Influences de l'épaisseur et de la conductibilité des plaques.

Les expériences faites sur les plaques verticales et horizontales ont démontré que dans chacun de ces deux cas la loi de la distance est indépendante de l'épaisseur des plaques, de sorte que pour connaître l'influence de celle-ci, il suffit d'examiner comment varient, dans le premier cas, le coefficient N, dans le second, le coefficient P, lorsqu'on fait varier l'épaisseur de la plaque, son diamètre restant constant. Mais l'observation démontrant de plus que le rapport $\frac{N}{P}$ est indépendant de l'épaisseur, il en résulte que la loi de l'épaisseur est indépendante du sens des oscillations. Les expériences dans le cas des oscillations parallèles n'exigeant que deux plaques et s'effectuant plus rapidement que dans le cas des oscillations normales, j'ai étudié la loi de l'épaisseur avec deux des plaques de chacun des systèmes qui ont servi aux expériences des tableaux XI, XII, XIII et XIV, en faisant diminuer successivement leur épaisseur et mesurant dans chaque cas la valeur du coefficient P. Pour l'obtenir, j'ai déterminé pour chaque série de plaques quatre valeurs de $\gamma \log \beta$, en plaçant l'arête inférieure de l'aimant aux distances suivantes de la surface supérieure de la plaque :

$$\begin{array}{c} \text{mm} \\ 3,17 \\ 6,06 \\ 9,81 \\ 14,86 \end{array}$$

Le tableau suivant donne pour chacun des systèmes expérimentés les valeurs de P et de $\frac{P}{m}$. Ces valeurs sont très-sensiblement constantes pour chaque système, mais elles diffèrent, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, d'un système à l'autre.

TABLEAU XVIII.

NUMÉROS des expériences.	VALEURS DE m.	VALEURS DE P.	VALEURS DE $\frac{P}{m}$.	MOYENNES.	OBSERVATIONS.
1	7,50	11,590	1,545		*Plaques du tableau XI.*
2	6,75	10,464	1,550		Épaisseur primitive,
3	6,30	9,864	1,566		7^{mm},50.
4	5,92	9,377	1,584	1,573	
5	5,27	8,424	1,599		
6	3,92	6,065	1,547		
7	1,47	2,377	1,617		
1	10,20	10,404	1,020		*Plaques du tableau XII.*
2	9,64	9,480	0,983		Épaisseur primitive,
3	9,19	9,108	0,991		10^{mm},20.
4	8,53	8,520	0,999		
5	8,00	8,176	1,022	1,007	
6	7,78	8,045	1,034		
7	7,53	7,522	0,999		
8	6,11	5,978	0,978		
9	3,26	3,385	1,038		
1	5,06	9,244	1,827		*Plaques du tableau XIII.*
2	4,35	7,888	1,813		Épaisseur primitive,
3	3,90	7,085	1,817	1,858	5^{mm},06.
4	3,21	5,917	1,868		
5	1,85	3,502	1,893		
6	1,49	2,878	1,932		
1	2,67	4,990	1,869		*Plaques du tableau XIV.*
2	2,21	4,086	1,849		Épaisseur primitive,
3	1,59	3,074	1,933	1,889	2^{mm},67.
4	1,08	2,045	1,894		
5	0,90	1,711	1,901		

Les valeurs de $\frac{p}{m}$ sont peu différentes l'une de l'autre pour les plaques des tableaux XIII et XIV; elles sont notablement inférieures pour celles des tableaux XI et XII, surtout pour ces dernières. Je présume que les différences observées dépendent des conductibilités inégales des plaques employées. Si ma conjecture est fondée, on pourrait déduire de ces expériences un moyen de mesurer la conductibilité des métaux en plaques épaisses.

La loi relative à l'épaisseur semble se vérifier pour des épaisseurs supérieures à $10^{mm},20$, limite extrême de celles qui figurent dans les tableaux précédents. Des expériences analogues faites avec deux plaques de cuivre rouge de 16 millimètres d'épaisseur et de 110 millimètres de diamètre ont donné pour $\frac{p}{m}$ les valeurs suivantes :

Distances des surfaces voisines.	Valeurs de $\frac{p}{m}$.
mm	
1,75	1,677
3,17	1,691
6,06	1,622
14,87	1,564
20,18	1,549
29,52	1,628
Moyenne...	1,622

Cette moyenne est un peu supérieure, mais de très-peu, à celle qui a été fournie par les plaques du tableau XI et se trouve comprise parmi celles qui paraissent convenir en général au cuivre rouge.

Pour étudier l'influence de la conductibilité, j'ai fait des expériences semblables aux précédentes avec deux plaques de 110 millimètres de diamètre en zinc, en laiton et en mercure. Ce dernier métal était contenu dans des cuves en bois parfaitement cylindriques. L'épaisseur de la couche

liquide et la distance du barreau aimanté à la surface étaient mesurées à l'aide du sphéromètre. Voici les valeurs de $\frac{P}{m}$ obtenues avec ces métaux.

ÉPAISSEUR des plaques.	DISTANCES de l'arête inférieure de l'aimant à la surface de la plaque.	VALEURS observées de $\gamma \log \beta$.	VALEURS de $\frac{P}{m}$.	OBSERVATIONS.
mm 12,4	mm 8,28	0,00323	0,0363	Mercure distillé
15,8	3,90	0,00715	0,0363	
		Moy..	0,0363	
mm 11,04	3,17	0,08976	0,4131	Laiton.
	6,06	0,04981	0,4001	
	9,81	0,02707	0,4037	
	14,87	0,01284	0,3973	
		Moy...	0,4035	
mm 11,04	3,17	0,11014	0,5078	Zinc.
	6,06	0,06229	0,5012	
	9,81	0,03228	0,4822	
	14,87	0,01550	0,4805	
		Moy...	0,4929	

En rapportant les valeurs de $\frac{P}{m}$ fournies par les différents métaux sur lesquels ont porté les expériences à celles du mercure prises pour unité, on obtient :

Mercure. . 1,0
Laiton 11,1
Zinc. 13,6
Cuivre. . . . 27,8 Plaques du tableau XII.
Cuivre. . . . 43,3 Plaques du tableau XI.
Cuivre. . . . 51,6 Plaques des tableaux XIII et XIV.

Je ne pouvais chercher à déterminer les conductibilités électriques ou calorifiques des métaux dont étaient formées les plaques employées dans mes expériences, mais en prenant des métaux de conductibilités très-différentes, je pouvais espérer de découvrir avec quelque probabilité la loi du phénomène. C'est pour ce motif que j'ai fait des expériences sur le mercure. Or, d'après M. E. Becquerel, la conductibilité électrique du mercure étant représentée par l'unité, celle du zinc est 13,4 et celle du cuivre 49,5. Le rapport de ces deux derniers nombres diffère peu de celui des conductibilités calorifiques des mêmes substances déterminées par MM. Franz et Wiedemann. La valeur de $\frac{P}{m}$ qui convient au zinc, estimée en prenant pour unité celle fournie par le mercure, diffère peu de la conductibilité électrique ou calorifique du zinc; il en est de même de la dernière valeur de $\frac{P}{m}$ pour le cuivre, valeur qui résulte des expériences faites avec les plaques des tableaux XIII et XIV. Il est vrai que les deux autres systèmes de plaques, celles des tableaux XI et XII, ont donné des valeurs notablement différentes; mais il est juste de remarquer que la conductibilité du cuivre paraît varier dans des limites assez étendues. Ainsi les nombres trouvés par MM. Riess et E. Becquerel sont dans le rapport de 1 à 1,37. M. Mathiessen a observé des différences encore plus considérables de 1 à 2,28; l'inégalité des valeurs de $\frac{P}{m}$ trouvées pour le cuivre ne doit donc pas être considérée comme de nature à infirmer la conséquence que je propose.

Il en est de même pour le laiton. Les plaques dont je me suis servi exerçaient une action inférieure à celle du zinc, tandis que sa conductibilité est donnée ordinairement comme supérieure à celle de ce métal; mais cette différence peut provenir de sa composition. M. Pouillet a constaté

d'ailleurs de très-grandes inégalités entre les conductibilités de divers fils de laiton.

Les expériences citées plus haut démontrent certainement que les coefficients N et P des formules (5) et (6) varient en raison directe de l'épaisseur des plaques; on peut regarder, je crois, comme très-probable qu'ils sont aussi proportionnels à leur conductibilité.

Résumé.

Concevons un aimant librement suspendu par son centre de gravité et placé en présence de deux ou quatre plaques circulaires, symétriquement disposées dans deux plans parallèles, de manière que dans l'état de repos son axe soit parallèle à la ligne des centres des deux plaques situées d'un même côté, la droite qui joint les centres de deux plaques opposées passant d'ailleurs par le pôle. Cet aimant pourra exécuter des oscillations normales ou parallèles à la surface des plaques et éprouvera de la part de celles-ci des actions qui pourront être représentées par les expressions suivantes.

1° *Oscillations normales à la surface des plaques.* — Dans ce cas la force φ émanée de chacune des plaques a pour expression

$$\varphi = \frac{N}{e^{ax} x^{1,393}};$$

x représentant la distance de l'axe du barreau à la couche située aux 0,43 de l'épaisseur de la plaque au-dessous de la surface;

a étant une constante indépendante de la nature et de l'épaisseur de la plaque, mais augmentant, à mesure que le diamètre diminue, à peu près en raison inverse de ce diamètre;

N étant un coefficient proportionnel à l'intensité magné-

tique du barreau, à l'épaisseur et à la conductibilité de la plaque, augmentant sensiblement à mesure que le diamètre diminue.

2° *Oscillations parallèles à la surface des plaques.* — Dans ce cas, la force ψ émanée de chacune des plaques peut être exprimée par

$$\psi = \frac{\mathrm{P}}{e^{ay} y^b \left(1 + \tang \frac{\pi}{2} \alpha y\right)};$$

y représentant la distance de l'axe de l'aimant à la couche située au tiers de l'épaisseur de la plaque au-dessous de la surface;

a ayant la même valeur que dans le cas des oscillations normales;

α étant une constante égale à $a \times 0,427$;

P étant un coefficient indépendant du diamètre des plaques, proportionnel à leur épaisseur et à leur conductibilité, ainsi qu'à l'intensité magnétique du barreau.

Ces deux formules sont en défaut pour les très-grandes valeurs, soit de x, soit de y.

Dans l'un et l'autre cas, des plaques dont le diamètre seul est différent exercent sur le barreau aimanté, lorsqu'elles sont placées à des distances du pôle sensiblement proportionnelles à leurs diamètres, des actions dont le rapport est constant et indépendant de l'angle sous lequel elles sont vues de ce pôle. Ces actions varient suivant une puissance de la distance ou du diamètre peu différente de 1,57 dans le cas des oscillations normales et égale à 1,393 dans celui des oscillations parallèles.

MÉMOIRE SUR LA THÉORIE DE LA LUMIÈRE ÉLECTRIQUE STRATIFIÉE;

Par MM. QUET et SEGUIN.

1. Les expériences que nous avons faites sur la lumière électrique stratifiée ont été dirigées principalement en vue de la théorie de ce phénomène dont les divers aspects ont été observés par tant de physiciens. M. Abria paraît être le premier qui l'ait remarqué, car il a dit, il y a déjà longtemps, que si l'on fait passer des courants induits directs dans l'œuf électrique sous une pression de 2 millimètres, l'aigrette qui part du pôle positif présente des zones alternativement obscures et lumineuses (1). Plus tard, M. Grove annonça de nouveau que la décharge d'un appareil d'induction dans les gaz et les vapeurs amenés à une tension de quelques millimètres était sillonnée par des stries transversales (2). C'est alors que M. Ruhmkorff, perfectionnant les conditions de l'expérience, donna aux physiciens l'occasion de définir nettement les apparences jusqu'alors indécises d'un phénomène qui prit des proportions inattendues. M. Quet ayant produit l'aigrette par une seule interruption du courant, afin d'écarter toute illusion optique, reconnut que la lumière émanée des deux boules de l'œuf électrique, tant de la boule positive que de la boule négative, se compose d'une suite de couches brillantes entièrement séparées les unes des autres par des couches obscures (3). A partir de ce moment, le phénomène fut caractérisé par la dénomination de lumière électrique stratifiée et devint l'objet d'un grand nombre de recherches.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VII, 1843.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, 1852.
(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXV, 1852.

Deux systèmes ont été proposés pour expliquer la stratification de la décharge induite. D'après l'un, l'apparition des couches lumineuses et obscures dépend exclusivement de la disposition matérielle du gaz sous l'influence de l'électricité; d'après l'autre, les alternatives ont pour origine un mode particulier de constitution de la décharge elle-même. La première hypothèse, indiquée déjà par M. Gaugain, a été plus nettement formulée par M. Riess; la seconde est représentée principalement par M. Grove.

M. Grove fait remarquer qu'une oscillation de l'interrupteur ne peut pas être considérée comme produisant une interruption unique du courant inducteur, et qu'ainsi une décharge induite est réellement une succession rapide de décharges partielles. Il a réussi dans beaucoup de cas à supprimer les stratifications en opérant une rupture brusque du circuit inducteur. Cependant, même dans les cas où l'on croirait avoir une décharge simple, M. Grove suppose encore qu'il existe dans le fil induit un premier courant induit correspondant à l'interruption du courant de la pile et un second produit par l'influence de l'extra-courant. Pour écarter ce second courant induit, M. Grove fait arriver la décharge dans le récipient vide au moyen d'un conducteur qui présente une solution de continuité où se forme une étincelle à chaque décharge. Suivant la grandeur de l'intervalle, la lumière dans le vide est stratifiée ou continue; et M. Grove conclut que les stries ou bandes sont dues à une interférence mécanique ou impulsion réciproque soit de deux ou plusieurs décharges, soit plutôt du milieu affecté par elles (1).

Dans un Mémoire présenté à l'Académie de Berlin le 18 novembre 1858, M. Riess, à la suite d'une longue série d'expériences sur la transmission des courants dans les fils métalliques et dans les liquides, distingue deux sortes de

(1) *The Philosophical Magazine*, vol. XVI, 1858.

décharges : l'une continue et non lumineuse, l'autre discontinue qui s'annonce dans les fils fins par des inflexions régulièrement espacées, et dans les liquides par l'apparition de la lumière aux deux électrodes. Appliquant cette distinction aux gaz, M. Riess suppose que dans une première couche de la colonne gazeuse a lieu une décharge discontinue et lumineuse; que cette décharge refoule l'air et le condense sur une certaine étendue; que la couche condensée étant plus conductrice, l'électricité la traverse sous la forme de décharge continue et sans lumière; plus loin, dans une couche non condensée et moins conductrice, la décharge redevient lumineuse, etc. M. Riess dit expressément qu'on aurait tort d'admettre que, sous l'influence des électrodes et antérieurement à la décharge, la colonne gazeuse affecte une disposition particulière en rapport avec la stratification de la lumière (1).

Les expériences que nous avons consignées dans deux Notes présentées à l'Académie des Sciences le 13 décembre 1858 et le 14 février 1859 (2), nous éloignent tout à fait de la théorie de M. Grove. Mais en admettant, comme M. Riess, le principe de la formation des couches alternativement condensées et dilatées dans le gaz, nous concevons autrement que lui cette formation et nous en tirons d'autres conséquences, pour arriver à une théorie de la stratification que nous exposerons après avoir écarté l'hypothèse des interférences.

2. Faisons d'abord remarquer que le simple fait d'un écoulement intermittent de l'électricité dans le récipient qui contient le gaz raréfié ne suffirait pas pour expliquer l'apparition des couches lumineuses séparées par des intervalles obscurs. En effet, la propagation des décharges est

(1) *Revue de Genève*, février 1859.
(2) Voir les *Comptes rendus*.

nécessairement très-rapide, puisque l'illumination paraît se faire à la fois dans toute la longueur d'un tube vide; donc chacune des décharges partielles, passant devant les yeux avec cette rapidité, ne pourrait produire que l'apparence d'une lumière continue, et les décharges successives ne changeraient rien à cet effet. Pour expliquer la formation des tranches lumineuses, il faut ajouter, avec M. Grove, que les décharges partielles ou les états qu'elles impriment au milieu se combinent suivant quelque mode particulier d'interférence. Mais cette combinaison suppose que les décharges coïncident en partie pendant leur passage dans le gaz raréfié; et cette coïncidence étant admise, comment pourra-t-on penser que les battements de l'interrupteur, précisément parce qu'ils sont irréguliers, produisent des flux électriques assez conformes les uns aux autres pour occasionner par interférence des tranches aussi larges et aussi nettes que celles de la lumière stratifiée? Tout au plus la coïncidence de deux courants induits, correspondant au courant de la pile et à l'extra-courant, échapperait-elle à cette objection.

Afin de juger par expérience jusqu'à quel point l'intervention de plusieurs décharges successives ou simultanées est nécessaire, nous nous sommes appliqués à réaliser la stratification dans des conditions où l'intermittence de la décharge fût le moins à redouter. En faisant usage, non des courants d'induction, mais de l'électricité ordinaire, nous n'avions pas à nous préoccuper de l'extra-courant. D'autres physiciens ont obtenu la lumière stratifiée avec l'électricité de la machine; mais ils ont cru nécessaire d'augmenter la résistance des conducteurs par l'addition d'une corde mouillée. Des recherches de M. Feddersen (1) indiquent que la décharge d'une bouteille de Leyde est continue, quand elle n'a à parcourir qu'un circuit métallique

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, vol. CIII.

assez court. C'est précisément dans ces conditions que les expériences suivantes ont été faites.

On décharge une bouteille de Leyde à travers un tube cylindrique de Geissler; on voit ordinairement un flot de lumière éblouissante où l'on ne distingue pas de stratification. Après la première décharge, il est facile d'en obtenir deux ou trois autres plus faibles, qui donnent chacune un flot de lumière stratifié dans toute la longueur du tube; et le même phénomène se produit à la première décharge, si la bouteille est faiblement chargée.

On fait naître également les stratifications lumineuses dans le tube de Geissler transformé lui-même en bouteille de Leyde. A cet effet, on le recouvre d'une feuille d'étain. On met le gaz intérieur en communication avec la machine électrique ou avec l'électrophore par l'un des fils de métal qui sont aux extrémités du tube, tandis que la feuille d'étain communique avec le sol, ou bien l'on fait le contraire. Lorsqu'on décharge l'un de ces conducteurs sur l'autre, l'intérieur du tube s'illumine et la lumière est stratifiée. Après une première décharge, on peut en avoir quatre ou cinq plus faibles qui toutes présentent des tranches lumineuses. On peut disposer les communications de façon que l'un des conducteurs se charge à la machine et se décharge sur l'autre de lui-même, pendant qu'on tourne le plateau. On renouvelle ainsi fréquemment l'apparition du flot de lumière stratifiée. L'expérience réussit encore en remplaçant la feuille d'étain par la main. Un simple tour de fil métallique appliqué en forme d'anneau sur le tube et communiquant avec le sol, tandis que le gaz intérieur reçoit l'électricité, suffit pour donner quelques tranches dans l'intervalle compris entre ce fil et le bout du tube où s'opère la décharge.

3. Dans une seconde série d'expériences, nous avons cherché à constater les divers effets d'influence qui se pro-

duisent dans les tubes vides pendant le passage des courants d'induction. Les courants étaient fournis par un appareil de Ruhmkorff de moyenne grandeur. La tension électrique est incontestable le long du tube, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur, et des physiciens l'ont reconnu au moyen de l'électroscope. Une expérience très-significative consiste à faire communiquer seulement l'un des bouts du fil induit avec l'un des bouts du tube, l'autre bout du fil et l'autre bout du tube restant isolés, et à appliquer sur le tube une feuille d'étain qu'on met en rapport avec l'électromètre condensateur. On obtient ainsi des décharges lumineuses très-faibles, qui sont stratifiées, et la feuille d'étain donne à l'électroscope l'électricité de même nom que celle du fil induit qui communique avec l'intérieur du tube. Le gaz et l'enveloppe se comportent comme les deux armatures d'une bouteille de Leyde.

Or tout ce qui tend à modifier la tension intérieure change également l'aspect du flot lumineux. Pour obtenir ces changements, il suffit d'approcher du tube des conducteurs extérieurs communiquant avec le sol ou de les appliquer sur la paroi. On voit alors la lumière tantôt se resserrer vers l'axe, tantôt s'étaler contre la paroi intérieure dans le voisinage des conducteurs. Supposons que les deux pôles du tube reçoivent chacun l'un des bouts du fil induit et qu'on embrasse le tube avec les doigts. Les tranches lumineuses se séparent plus nettement les unes des autres dans la partie comprise entre les doigts et le pôle positif; elles deviennent très-fixes. De plus, il s'établit du même côté, au bord de l'anneau formé par les doigts, une très-large tranche obscure qui peut avoir jusqu'à 6 centimètres de longueur et ressemble à l'intervalle obscur qu'on observe dans les circonstances ordinaires entre la lumière négative et l'aigrette positive. Cet effet est très-marqué lorsqu'on fait agir seulement le bout positif du fil induit sur l'une des extrémités du tube. Dès qu'on met la main sur celui-ci,

les tranches qui étaient très-faibles dans toute la longueur, s'affaiblissent encore davantage du côté du tube qui ne reçoit pas la décharge; elles se ravivent du côté du pôle positif, et l'intervalle obscur se forme près du bord de la main, comme si elle était devenue un pôle négatif.

Après avoir fait cette dernière expérience, on a mis à la place de la main une feuille d'étain et on l'a fait communiquer avec le bout négatif du fil induit qui jusque-là avait été isolé. La différence d'intensité entre les tranches lumineuses de chaque côté de la feuille métallique est très-prononcée, et en outre on observe, entre la feuille et le bout du tube qui reçoit l'électricité, un système de stratifications assez compliqué, dont on se rend compte en admettant que deux courants inverses et successifs se propagent dans le tube chaque fois que le marteau de l'appareil inductif se lève. L'un de ces courants est formé par l'électricité de la feuille d'étain qui rejoint par le fil induit celle du tube. En soulevant le marteau à la main, on voit la convexité des tranches se prononcer tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, suivant que l'un ou l'autre de ces courants contraires prédomine.

Nous n'avons pas négligé l'expérience de M. Grove, qui consiste à faire une solution de continuité dans le fil induit, outre celle qui est représentée par la colonne de gaz raréfié. L'un des bouts du fil induit est attaché à l'un des pôles du tube vide; l'autre bout est tenu à une petite distance de l'autre pôle. Une série d'étincelles passe dans l'intervalle, tandis que la lumière se montre également dans l'intérieur du tube. Nous avons ainsi obtenu, comme M. Grove, soit la lumière stratifiée, soit la lumière continue. Mais une circonstance importante au point de vue de la théorie, c'est que les deux modes peuvent exister simultanément. Si le jet lumineux est quelquefois continu d'un bout à l'autre du tube, il arrive aussi qu'étant continu à partir du pôle négatif jusqu'à une certaine distance, il se montre

stratifié depuis cette limite jusqu'au pôle positif. La longueur de la partie du tube occupée par chacune des lumières dépend du mouvement du marteau, de l'intensité de la pile, de la force de l'appareil inductif et de la distance explosive au pôle du tube. Et on peut établir à volonté les deux sortes de décharges. C'est avec une pile faible et en soutenant le marteau avec le doigt qu'on obtient le plus facilement le flot continu d'un bout à l'autre.

Les conducteurs extérieurs exercent une action remarquable sur la lumière continue qui tient au pôle positif. Le tube étant pris entre deux doigts opposés, la lumière intérieure s'applique contre la paroi que les doigts embrassent. Le jet semble éprouver une rupture en cet endroit. Au delà de cette rupture, du côté du pôle positif, on voit naître une tranche brillante. En touchant une autre section avec deux autres doigts, on détermine une deuxième rupture et on provoque l'apparition d'une deuxième tranche lumineuse.

4. Les expériences précédentes montrent que c'est dans les effets ordinaires de l'influence électrique qu'il faut chercher la cause de la stratification. Ici se présente la théorie de M. Riess, où l'électricité des décharges induites joue un rôle conforme à ce qu'on peut attendre de l'électricité ordinaire de tension. Le refoulement d'un gaz sur le trajet d'une décharge est un fait incontestable. Il existe même des expériences de M. Abria, où l'on voit que le mouvement excité dans l'air par l'étincelle de la bouteille de Leyde est capable de disposer en lignes distinctes une poussière répandue sur une plaque voisine de l'excitateur (1). Lorsque le courant d'une machine d'induction passe, sous la forme de courtes étincelles, dans un tube où il arrive par deux fils implantés près du bout fermé, tandis que le bout

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIV, 1840.

ouvert est effilé, il sort par ce bout effilé un courant d'air assez fort pour éteindre une bougie. L'énergie et l'étendue du mouvement ainsi excité dans les gaz ne portent pas à penser qu'il soit l'origine des stratifications si nettement dessinées de la lumière, surtout quand on réfléchit que les tranches lumineuses et leurs intervalles obscurs s'amincissent extrêmement dès que la tension du gaz dépasse quelques millimètres.

M. Riess pense que, la position des tranches n'étant pas invariable, cela empêche d'admettre une disposition particulière des couches gazeuses antérieurement à la décharge. Il arrive néanmoins dans beaucoup de cas, par exemple sous l'influence des conducteurs extérieurs, comme il a été dit, que la stratification présente une régularité et une fixité vraiment remarquables et qu'on aurait de la peine à concilier avec l'hypothèse du refoulement. De plus, l'influence préalable des électrodes semble manifeste dans ces expériences où nous avons dit qu'on peut produire ou supprimer la stratification à volonté, soit en modifiant la tension de la décharge, soit encore en faisant intervenir les électricités développées dans les conducteurs extérieurs.

5. Ces divers motifs nous portent à formuler comme il suit une théorie de la lumière électrique stratifiée. Une colonne gazeuse étant en communication par ses deux extrémités avec les deux électrodes d'une machine d'induction, l'électricité de chaque électrode commence par se répandre jusqu'à une certaine distance dans les parties contiguës du gaz. A partir de là, l'électricité positive, par exemple, agit par influence sur les parties plus éloignées et y détermine la séparation des fluides. Il en résulte une zone négative et une zone positive. L'influence se faisant sentir plus loin, le même effet se reproduit de proche en proche tout le long de la colonne, et, l'électrode négative joignant son influence à celle de l'électrode positive, le gaz

se trouve divisé en zones alternativement positives et négatives.

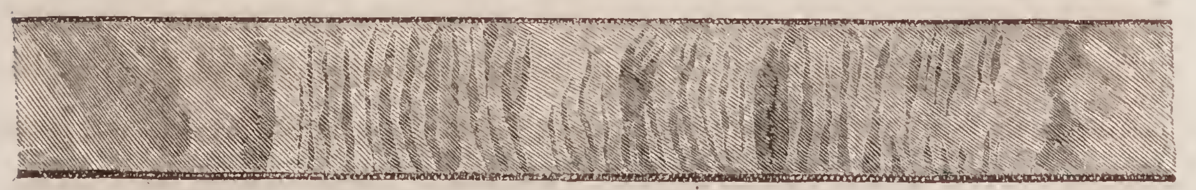
Mais cette polarisation électrique du gaz ne peut avoir lieu sans qu'il en résulte des mouvements matériels. En effet, la zone positive qui est contiguë avec l'électrode positive, attire la zone négative qu'elle a fait naître et repousse la zone positive correspondante. Les molécules du gaz étant entraînées par cette attraction et cette répulsion, il arrive que le gaz se condense entre la première zone positive et la première négative, tandis qu'il se dilate entre celle-ci et la deuxième positive. A la suite de la deuxième zone positive et par les mêmes raisons, il se fait alternativement des couches condensées et des couches dilatées.

Au fur et à mesure que les couches entre lesquelles il y a attraction, se rapprochent les unes des autres, l'attraction des électricités croît pour le moins en raison inverse du carré de la distance, et leur jonction sous la forme d'étincelle est imminente. Il est vrai que la résistance du gaz à la décharge croît elle-même avec la densité; mais cet accroissement a lieu, suivant M. Harris, proportionnellement à la densité, c'est-à-dire en raison inverse de la distance des couches. Donc la force attractive augmente plus rapidement que la résistance, et la décharge a lieu à travers les couches condensées qui en sont illuminées, tandis que les couches dilatées demeurent obscures.

6. L'expérience confirme de tous points cette théorie. D'abord la polarisation du gaz sous l'influence des électrodes rentre dans la propriété générale qu'ont les conducteurs imparfaits de se partager en zones alternativement positives et négatives, lorsqu'ils sont au contact ou dans le voisinage d'une source d'électricité. Cette propriété a été constatée par beaucoup de physiciens, soit à la surface des corps, soit dans leur intérieur. On peut la rendre très-manifeste en faisant arriver par une tige, en un point

d'une plaque de verre ou de résine, l'électricité de la machine, et répandant ensuite sur cette plaque le mélange de soufre et de minium qui sert à former les figures de Lichtenberg. Autour du point central correspondant à la tige, se montrent des zones dessinées alternativement par chacune des deux poudres.

Quant aux effets de la mobilité des gaz sous l'influence des attractions et des répulsions, nous avons cherché à les reproduire dans des poudres légères et médiocrement conductrices, placées entre les deux électrodes de la machine d'induction. Sur une plaque de verre longue de 10 à 12 centimètres, large de 1 à 3 centimètres, bien sèche et bien isolée, on étend avec un tamis de la poudre de charbon de cornue. On applique aux deux bouts les électrodes. Si la poussière est semée un peu épais, la décharge passe par petites étincelles d'un grain à l'autre, comme dans le carreau fulminant. Si la couche est d'une épaisseur convenable, et surtout si l'on a soin que le verre soit nu suivant une ligne transversale près de l'une des électrodes, le passage de l'électricité a lieu sans étincelles; mais on voit les grains de poussière se mettre en mouvement, attirés d'un côté, repoussés de l'autre, et se ranger finalement en une série très-régulière de bandes transversales, séparées les unes des autres par des intervalles de 1 à 2 millimètres. En plaçant la lame de verre avec la poussière ainsi disposée sur une feuille de papier photographique, on obtient une image négative du phénomène, de laquelle on peut tirer ensuite des épreuves positives. Les unes et les autres semblent être des images photographiques d'un tube illuminé par la lumière stratifiée (voir le dessin, qui est positif).



Lorsqu'on fait passer l'étincelle d'induction dans l'air,

après avoir secoué de la poussière de charbon autour des fils servant à la décharge, l'étincelle prend une longueur deux ou trois fois plus grande que dans l'air ordinaire. De plus elle offre une véritable stratification transversale et se présente avec l'aspect d'un chapelet à grains lumineux. Cet effet se produit aussi dans une flamme fuligineuse.

Les expériences précédentes permettent de comprendre dans une même classe de faits la stratification de la lumière électrique dans les gaz raréfiés et tous les effets analogues à ceux des carreaux fulminants à grains fixes ou mobiles. L'aigrette ordinaire, considérée comme une série de décharges entre les molécules imparfaitement conductrices de l'air, rentre dans la même catégorie. La décharge stratifiée ressemble à une aigrette modifiée par la raréfaction du milieu dans lequel elle se produit. L'aigrette et l'étincelle d'une machine peuvent se transformer graduellement l'une dans l'autre. De même le trait brillant de l'étincelle d'induction devient peu à peu une gerbe de lumière continue ou stratifiée, quand on raréfie progressivement le gaz autour des deux électrodes, qui pour ces observations doivent être rapprochées l'une de l'autre. Si l'on place le tube qui porte les électrodes et contient le gaz, transversalement, entre les deux pôles d'un électro-aimant, le trait brillant résiste à l'action magnétique, tant que la tension du gaz est voisine de la pression extérieure, et l'atmosphère lumineuse est seule déviée ; mais la tension diminuant, la lumière du trait brillant s'épanouit et cède en totalité à l'action des pôles. M. Plucker a décrit récemment des effets analogues.

7. Pour dernière épreuve de la théorie, il nous reste à tenter l'explication des principales circonstances qui accompagnent le phénomène. La plus importante est la nécessité de raréfier les gaz pour obtenir la stratification. Les tranches lumineuses sont très-nettes, larges et largement séparées les unes des autres, quand la tension du gaz est réduite

à moins de 1 millimètre. Si on laisse rentrer le gaz dans le récipient, les tranches deviennent de plus en plus fines et se resserrent. Elles disparaissent bientôt. Cependant lorsque la décharge arrive dans un tube par deux fils fins de platine dont les extrémités sont à 1 ou 2 centimètres ou seulement à quelques millimètres l'une de l'autre, on aperçoit des indices plus ou moins marqués de stratification sous des pressions de plus de 1 centimètre de mercure. C'est surtout lorsque le tube est placé entre les deux pôles d'un électro-aimant que la gerbe lumineuse déviée et étalée conserve l'apparence striée malgré la pression. Cette apparence se maintient alors jusque sous des pressions de 4 et de 5 centimètres. L'influence de la raréfaction du milieu sur la lumière électrique stratifiée doit être semblable à celle qu'elle exerce sur la décharge entre deux conducteurs métalliques. La décharge a lieu entre ces conducteurs à une plus grande distance dans l'air raréfié que dans l'air ordinaire. Il en est de même par conséquent entre deux couches voisines d'une colonne gazeuse; et les tranches lumineuses ne peuvent s'élargir dans les parties de la colonne où les éléctricités contraires s'attirent et se rejoignent, sans qu'un élargissement pareil ait lieu pour les tranches obscures, qui représentent les parties où s'opère la séparation des électricités.

M. Faye a annoncé récemment qu'en introduisant dans le récipient des vapeurs métalliques on obtient des tranches plus nettes et moins nombreuses qu'avec les gaz ou les vapeurs organiques. Sans que l'expérience ait prononcé directement sur ce point, il est permis d'admettre que le milieu constitué par ces vapeurs métalliques a une conductibilité plus grande pour l'électricité de tension que les autres fluides. Dès lors on conçoit que les zones positives et négatives, qui se forment dans le milieu par l'influence des électrodes, soient plus étendues et que la séparation des

électricités soit plus complète; qu'ainsi les étincelles aient à la fois plus de vivacité et plus de longueur.

On remarque ordinairement un large intervalle obscur entre la lumière qui entoure l'électrode négative et la gerbe qui part de l'électrode positive. Cet intervalle paraît être de la même nature que les intervalles obscurs qui séparent les unes des autres les tranches lumineuses de la gerbe. Il augmente ou diminue sous les mêmes influences que les tranches obscures. Au reste, une influence entre l'aspect du pôle négatif et celui du pôle positif ne saurait être une objection à aucune théorie. Il y a peu de phénomènes électriques où l'on n'observe des différences du même ordre. Et en particulier, dans le cas des décharges induites entre deux électrodes, celles-ci diffèrent l'une de l'autre, non-seulement par l'aspect de la lumière, mais aussi par l'élévation de la température et par l'arrachement moléculaire de la substance même des électrodes. Le transport de cette substance qui contribue, d'après M. Gassiot et M. Plücker, aux effets lumineux du pôle négatif, doit également modifier l'intervalle qui marque la limite entre la lumière de ce pôle et celle du pôle opposé. Cependant toutes ces différences ne semblent pas être essentielles dans le phénomène. De même qu'avec l'électricité des machines ordinaires on peut donner à peu près le même aspect à l'aigrette négative et à l'aigrette positive, de même nous avons vu, chez M. Ruhmkorff, la lumière stratifiée produite au moyen de ses appareils à haute tension et offrant une apparence tout à fait ou presque semblable autour des deux boules de l'œuf électrique.

SUR L'EMPLOI DE LA LUMIÈRE DE DRUMMOND

et sur la projection des raies brillantes des flammes colorées par les métaux ;

Par M. H. DEBRAY.

L'usage de la lumière électrique présente des difficultés qui en ont jusqu'ici limité l'emploi. Il faut en effet pour la produire une pile d'un nombre considérable d'éléments, et elle ne possède pas la stabilité d'éclat que l'on recherche dans toute lumière. Néanmoins son intensité est telle, que, malgré ces inconvénients considérables, on y a forcément recours toutes les fois qu'il s'agit d'obtenir un éclairement exceptionnel. Mais dans beaucoup de cas une lumière moins vive pourrait encore rendre d'utiles services, si on parvenait à la produire d'une manière plus commode et moins dispendieuse que celle de la pile.

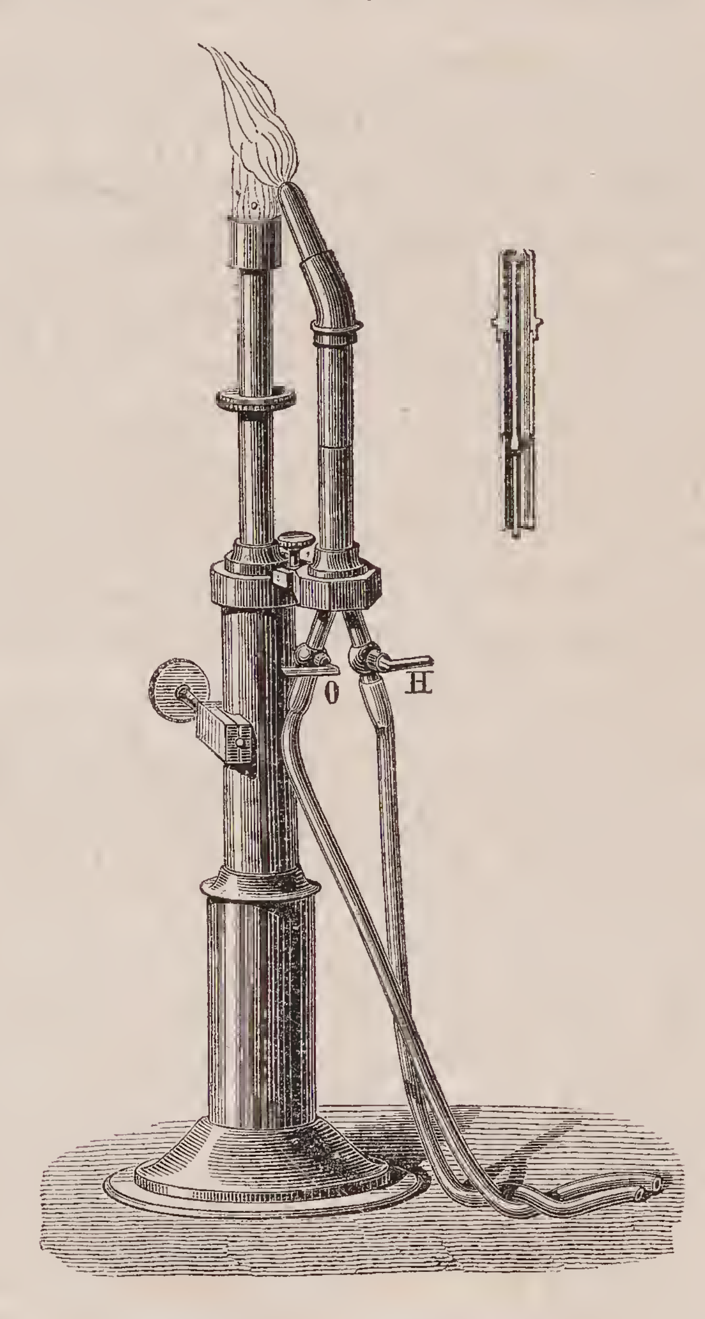
J'ai fait construire par M. Duboscq un petit appareil à lumière de Drummond qui me paraît atteindre ce but. Placé dans l'appareil photogénique de cet habile opticien à la place de lampe à huile, il permet en effet de réaliser toutes les expériences de projection qu'on a coutume de faire dans les cours publics avec la lumière électrique à défaut des rayons solaires (1). Avant d'en donner la description, je crois nécessaire de déclarer que je n'ai aucune espèce de prétention à l'invention des diverses parties qui le composent ; j'ai seulement cherché à simplifier les moyens déjà existants de produire cette lumière à peine employée en France, et à en rendre l'usage plus pratique.

---

(1) Dans le courant de cette année, le nouvel appareil a été employé par divers professeurs, parmi lesquels je citerai M. Jamin qui s'en est servi pendant toute la durée de son cours d'optique à l'École Polytechnique.

I. — *Production de la lumière pour les expériences d'optique.*

Description de l'appareil. — Il se compose de deux parties : le *support* et le *chalumeau*. Le support est formé par une colonne creuse portée par un pied massif; dans son axe se meut, à l'aide d'une crémaillère, une tige à l'extrémité



supérieure de laquelle on ajuste à frottement doux une virole en cuivre destinée à recevoir un petit cylindre de chaux.

Le chalumeau se compose de deux tubes concentriques munis d'un robinet à leur partie inférieure, sur lesquels

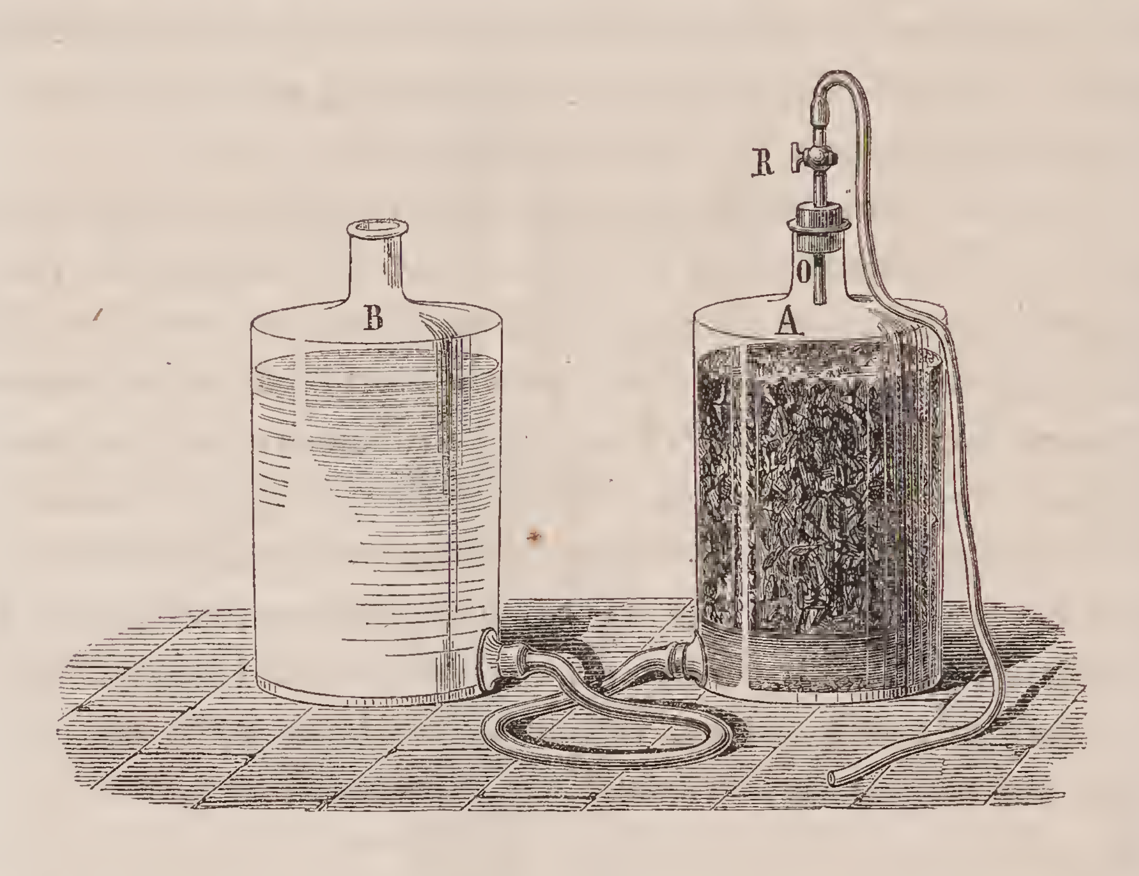
s'ajuste à frottement un bec recourbé, composé également de deux tubes concentriques. Comme la partie droite de ce bec a une hauteur de quelques centimètres, on pourra l'enfoncer plus ou moins dans la partie inférieure du chalumeau et régler ainsi la hauteur de son orifice. Le tube intérieur amène l'oxygène, le tube extérieur le gaz de l'éclairage ou l'hydrogène pur, suivant la commodité de l'opérateur. Les robinets qui les amènent sont marqués des lettres O et H. Le chalumeau porte en outre une queue latérale qui glisse à coulisse dans une pièce de cuivre supportée par la colonne. On peut ainsi approcher à volonté l'ouverture du chalumeau du cylindre de chaux.

Pour se servir de l'appareil, on fait d'abord arriver le gaz de l'éclairage ou l'hydrogène, on l'enflamme et l'on ouvre le robinet de l'oxygène. Le dard incliné tombe sur la chaux, que l'on soulève jusqu'au moment où le point directement touché sort à 15 ou 20 millimètres de la base supérieure du cylindre. Au bout de quelques secondes, la chaux a pris son maximum d'éclat si la proportion des gaz est convenable. On la règle d'ailleurs facilement à l'aide des robinets. Le bec du chalumeau étant très-oblique par rapport à la chaux, la partie brillante peut envoyer tous ses rayons vers la lentille sans rencontrer l'extrémité du chalumeau : il n'y a donc aucune perte de lumière; quant au maniement de l'instrument, il est naturellement sans danger, puisque les gaz sont absolument séparés.

Le robinet H est mis en communication par un caoutchouc avec le conduit qui amène le gaz de l'éclairage ou avec l'extrémité du tube abducteur d'un appareil à hydrogène qui peut fournir ce gaz d'une manière continue et en grande quantité. L'oxygène est contenu, soit dans un gazomètre ou, ce qui est souvent plus commode, dans un sac en caoutchouc d'une capacité de 50 à 60 litres contenu dans une caisse en bois et sur lequel, à l'aide d'une planche mobile, on exerce un effort de quelques kilogrammes.

Appareil à hydrogène. — L'appareil dont je me sers produit l'hydrogène au fur et à mesure de la consommation; il a été décrit dans les *Annales* par MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, qui en ont fait usage dans leurs belles recherches sur les densités des vapeurs; mais, pour ne point renvoyer le lecteur au volume qui contient leur travail, j'en rappellerai ici la description.

Il se compose de deux flacons tubulés à leur partie inférieure, de 5 à 6 litres de capacité et dont les tubulures



sont réunies par un large tube de caoutchouc. L'un d'eux est rempli de zinc grenaillé qui repose sur un lit de charbon en fragments, assez épais pour maintenir le métal au-dessus du niveau de la tubulure; il est fermé à sa partie supérieure par un bouchon traversé par un tube à robinet. L'autre flacon est rempli aux trois quarts d'acide chlorhydrique du commerce, étendu d'assez d'eau pour cesser d'être fumant. Le flacon A étant rempli de zinc, on verse l'acide dans le flacon B; le robinet R étant ouvert, l'acide chlorhydrique au contact du zinc dégage de l'hydrogène qui chasse peu à peu l'air du flacon A; quand on sup-

pose que tout l'air a été expulsé, on ferme le robinet R. Le gaz hydrogène, continuant à se dégager, chasse peu à peu l'acide dans le flacon B, et l'action s'arrête dès que le niveau de l'acide est le même que celui du charbon. Quand on voudra se servir de l'appareil, on ouvrira le robinet R, l'acide par sa différence de niveau chassera l'hydrogène, en en produisant de nouveau dès qu'il aura le contact du métal. Si l'on continue le dégagement du gaz pendant longtemps, le flacon s'échauffe un peu et de la vapeur d'eau peut se condenser dans le tube abducteur ; elle y forme un index que détermine une intermittence dans le dégagement de l'hydrogène et partant dans l'éclat de la lumière. On évite cet inconvénient en faisant descendre l'ouverture du tube abducteur de 5 à 6 centimètres au-dessous du bouchon et en le perçant latéralement près du bouchon d'une petite ouverture ; si de l'eau se condense, elle retombe toujours vers l'ouverture inférieure sans nuire à la régularité du dégagement. Il n'est pas utile de dessécher ou de laver le gaz ; on met directement le tube abducteur en communication avec la tubulure à hydrogène du chalumeau.

Préparation de l'oxygène. — Nous nous sommes souvent servis, M. H. Sainte-Claire Deville et moi, de la décomposition du chlorate de potasse par la chaleur, dans des conditions où cette opération n'offre aucun danger, pour obtenir rapidement et commodément de grandes quantités d'oxygène ; c'est ce procédé que je recommande, malgré son prix de revient relativement élevé.

Supposons qu'il s'agisse de remplir un sac en caoutchouc (de 50 à 60 litres d'oxygène). On fait un mélange de 200 grammes de chlorate de potasse et 200 à 300 grammes d'oxyde de manganèse *calciné*, concassé en poudre grossière ou mieux en petits grains, que l'on introduit dans une cornue en verre de $\frac{1}{2}$ litre de capacité. Le col de cette cornue commence par un caoutchouc, avec un large tube

qui va plonger dans un flacon laveur contenant une dissolution faiblement alcaline destinée à retenir au besoin les traces de chlore; de la seconde tubulure du flacon part un tube abducteur que l'on met directement en communication avec le sac de caoutchouc complétement dégonflé, dès que l'oxygène commencera à se dégager.

On chauffe la cornue d'après, au-dessous, puis latéralement, quand le dégagement se ralentit. Si le sac de caoutchouc est muni d'un robinet de section suffisante, on n'a à craindre, dans l'intérieur de l'appareil, aucune pression capable d'en déterminer le dérangement ou la rupture; l'opération marche d'elle même sans qu'on ait à s'en occuper. On est averti que tout l'oxygène est dégagé quand il cesse de passer des bulles dans le flacon laveur; on ferme alors le sac de caoutchouc.

La décomposition s'effectue très-facilement en opérant sur 1 kilogramme ou $1^{\text{kilogr}},500$ de chlorate de potasse dans une bouteille en fer, munie d'un large canon de fusil recourbé qui remplace le col de la cornue; on conduit encore l'opération comme précédemment: il faut seulement prendre des ouvertures aussi larges que possible pour éviter toute augmentation de pression intérieure, car ici le dégagement sera très-rapide. Nous recommandons l'emploi de l'oxyde de manganèse *calciné*, parce que cette opération a dépouillé le corps de son eau, de son acide carbonique et de son azote, et surtout parce qu'elle a sûrement détruit toutes les matières organiques (charbon, etc.) qui s'y trouvent souvent accidentellement mélangées. Il nous est arrivé plusieurs fois, en préparant de l'oxygène avec de grandes quantités de manganèse, d'obtenir un gaz explosible au commencement de l'opération, par suite de la présence non prévue de ces matières dans notre manganèse. L'inconvénient serait bien plus sérieux encore avec le chlorate de potasse, car si le manganèse apportait avec lui quelques minces fragments de bois, de paille, etc., la combustion

vive de ces matières dégageant subitement une énorme quantité de gaz suffirait pour produire l'explosion de l'appareil. On n'a rien à craindre au contraire avec l'oxyde calciné. Il faut bien remarquer que le même oxyde de manganèse peut servir indéfiniment : il suffit de le laver pour le séparer du chlorure de potassium et de le sécher pour le rendre propre à une nouvelle opération.

Ce procédé, exécuté dans les conditions les plus désavantageuses au point de vue du prix de revient, donne l'oxygène à 2 centimes le litre au plus. Comme il suffit de 40 litres d'oxygène par heure en employant le gaz de l'éclairage, la dépense ne s'élève donc pas à plus de 80 centimes pour cet intervalle de temps ; elle est donc insignifiante, surtout auprès de la dépense qu'aurait occasionnée l'emploi de la pile. L'hydrogène dépense pour un même effet lumineux moins d'oxygène que le gaz de l'éclairage ; mais, comme il est plus cher que ce dernier, son emploi est moins avantageux.

II. — *De la projection des raies brillantes des flammes colorées par les métaux.*

Le même appareil permet de réaliser ces expériences. Il suffit de remplacer l'ajutage incliné qui termine le chalumeau par un ajutage droit, composé également de deux tubes concentriques. On fait arriver le gaz de l'éclairage par le tube extérieur et l'oxygène par le tube intérieur ; on obtient ainsi un dard vertical excessivement chaud, auquel on donne un éclat remarquable en y introduisant des chlorures ou des oxydes métalliques convenablement choisis. Cette flamme, introduite dans l'appareil photogénique, est analysée comme celle de la lampe. Elle donne un spectre discontinu, à raies brillantes différentes, suivant la nature du métal et caractéristique pour chacun d'eux. Ces spectres

sont d'ailleurs les mêmes que ceux que l'on observe avec la flamme ordinaire du gaz de l'éclairage, dans l'appareil à analyse spectrale de MM. Bunsen et Kirchhoff. Les seules différences qu'ils peuvent présenter sont seulement dues à ce que, sous l'influence d'une température très-élevée, quelques métaux donnent de nouvelles raies brillantes invisibles ou peu visibles dans l'appareil de MM. Bunsen et Kirchhoff, à cause de la température peu élevée de la flamme employée par les deux illustres savants. C'est ainsi qu'avec les sels de potasse on obtient quatre nouvelles raies *triples* d'une grande netteté, la première près de la raie jaune de la soude, les trois autres du vert au bleu. La raie rouge est aussi très-nettement dédoublée. Ces phénomènes sont encore bien plus brillants, si on examine la flamme alimentée par l'oxygène dans l'appareil à analyse *spectrale*, au lieu d'en projeter le spectre sur un écran. Mais les raies communes aux deux spectres sont identiques (1).

Malheureusement on ne peut obtenir la coloration des flammes qu'avec un petit nombre de métaux; les uns, comme le mercure, le zinc, y semblent trop volatils pour y persister : ils n'y donnent qu'une coloration peu sensible; d'autres, comme le fer, le platine, etc., n'y sont pas volatils en masse suffisante pour y produire des phénomènes appréciables, de telle sorte que les métaux alcalins, potassium, sodium, lithium, rubidium, cœsium, les métaux alcalino-terreux, barium, strontium, calcium, et le cuivre, le plomb ou leurs combinaisons sont à peu près les seuls qui pro-

---

(1) Ce fait de l'apparition de raies nouvelles dans le spectre quand on élève la température de la flamme, a été signalé par M. Kirchhoff. La quantité de matière contenue dans la flamme, *l'épaisseur de la couche* de vapeur incandescente, a une influence analogue. Une loi théorique, établie par ce savant, montre que l'intensité des raies les moins brillantes doit croître dans ces circonstances bien plus rapidement que celle des raies ordinairement visibles; de là les changements qui surviennent quand on examine le spectre des flammes de diverses natures ou de l'étincelle d'induction.

duisent des phénomènes nettement caractérisés. Le cuivre et le plomb sont remarquables par le nombre de leurs raies et par l'intensité de la partie violette de leur spectre, qui est très-étendue.

Pour les autres métaux, il faut avoir recours aux spectres de l'étincelle électrique que l'on fait jaillir entre deux fils d'un métal ou entre deux fils de platine recouverts d'un chlorure métallique; mais alors tous donnent des spectres d'une complication très-grande, parce qu'au spectre du métal s'ajoute celui de l'atmosphère dans laquelle éclate l'étincelle. Toutefois, comme l'ont fait remarquer MM. Bunsen et Kirchhoff, et en tenant compte du spectre de l'atmosphère, la disposition des raies est la même dans l'étincelle et dans la flamme pour un même métal. M. Kirchhoff, dans le but de mettre cette identité hors de doute, a comparé, dans l'appareil qui lui a servi à déterminer la coïncidence des raies obscures du spectre solaire et des raies brillantes des métaux, le spectre que donne le chlorure de calcium dans la flamme et dans l'étincelle. Ces spectres, différents d'aspect au premier abord, sont cependant identiques à la restriction du nombre et de l'éclat des raies, et en forçant l'électricité à traverser une longueur plus ou moins grande d'un corps peu conducteur avant de jaillir entre les électrodes humectés de chlorure de calcium, on parvient à rendre les deux spectres absolument semblables.

J'ai pu vérifier ce fait important en comparant le spectre de la flamme du cuivre ou du plomb avec ceux que donnent ces métaux dans l'étincelle. J'examinais simultanément dans un appareil à analyse spectrale dont le prisme en sulfure de carbone donnait une dispersion considérable, les spectres superposés de la flamme du cuivre, par exemple, et de l'étincelle produite entre deux fils de cuivre par la décharge d'une bouteille de Leyde, dont les armatures communiquaient avec les fils d'une puissante bobine d'induction. Il était facile de donner aux deux spectres une inten-

sité à peu près égale en élevant la température de la flamme ou en y introduisant plus de chlorure de cuivre. Au premier abord ils semblaient assez différents, mais en les examinant plus attentivement, on constatait une coïncidence parfaite d'un assez grand nombre de raies des deux spectres. La différence *d'aspect* tenait surtout à la différence entre les quantités de matière tenues en suspension dans les deux flammes; car si l'on recouvre de chlorure de cuivre les extrémités des fils de cuivre entre lesquels passe l'étincelle, le spectre d'induction devient identique à celui de la flamme : mais à mesure que le chlorure de cuivre est volatilisé, son aspect change peu à peu et le spectre redevient ce qu'il était auparavant, sans qu'il soit possible d'observer le moindre changement dans la position des raies pendant la durée de cette transformation.

On a obtenu avec le plomb des résultats identiques.

SUR QUELQUES MATIÈRES ULMIQUES;

Par M. E. HARDY.

Le chloroforme, traité par le sodium en présence d'une petite quantité d'alcool méthylique, éthylique, amylique, d'acétone, etc., donne lieu à une vive réaction; il se dégage des gaz en abondance, et il se produit en même temps des substances brunes et incristallisables, désignées sous le nom de *matières ulmiques*. Dans les recherches suivantes, après avoir indiqué sommairement la composition des produits gazeux, nous déterminerons la nature du résidu fixe.

PRODUITS GAZEUX.

Les gaz qui se produisent avec l'alcool éthylique, amyli-

lique, l'acétone, sont un mélange d'hydrogène, de gaz des marais et d'oxyde de carbone. L'alcool méthylique ne fournit que de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone.

Ces résultats dérivent de l'analyse eudiométrique et sont confirmés par les épreuves de vérification. En effet, lorsqu'on sépare l'oxyde de carbone par le protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique, il reste dans le premier cas de l'hydrogène et du gaz des marais, et dans le second seulement de l'hydrogène.

Analyse eudiométrique des gaz fournis par un mélange de chloroforme et d'alcool.

Volume du gaz..............	20
Gaz et oxygène..............	45
Contraction	17
Excès d'oxygène après l'absorption par la potasse........	10,5

D'où

Hydrogène.......	13
Gaz des marais...	3
Oxyde de carbone..	4

Vérification. — Gaz provenant d'une autre préparation. L'oxyde de carbone a été absorbé par le protochlorure de cuivre.

Volume du gaz	18
Gaz et oxygène..............	49
Contraction	21,5
Excès d'oxygène après l'absorption par la potasse.........	18,5

D'où

Hydrogène........	15
Gaz des marais.....	2,4
(Oxyde de carbone)?.	0,6

Gaz fournis par un mélange de chloroforme et d'esprit-de-bois.

Volume du gaz..............	19
Gaz et oxygène....	58
Contraction.................	35,5
Excès d'oxygène après l'absorption par la potasse.........	29,5

D'où

Hydrogène........	13
Oxyde de carbone...	6

Vérification. — Il ne reste que de l'hydrogène après l'absorption de l'oxyde de carbone.

Gaz fournis par un mélange de chloroforme el d'alcool amylique.

Volume du gaz.........	12,5
Gaz et oxygène..............	91
Contraction.................	71,5
Excès d'oxygène après l'absorption par la potasse.........	61

D'où

Hydrogène.........	2
Gaz des marais......	7,5
Oxyde de carbone....	3

Gaz fournis par un mélange de chloroforme et d'acétone.

Volume du gaz..............	17
Gaz et oxygène..............	53,5
Contraction..................	28
Excès d'oxygène après l'absorption par la potasse.........	17

D'où

Hydrogène.........	6
Gaz des marais......	7,3
Oxyde de carbone...	3,7

Il ne nous paraît pas utile de rapporter d'autres analyses

de ces mêmes gaz, lesquels ont toujours offert une composition identique.

Malgré la concordance de ces résultats analytiques, des traces de gaz non absorbé par le protochlorure de cuivre nous ont engagé à rechercher si on ne pourrait retrouver directement le gaz C^2H, *formylène*, qui entre dans la composition du chloroforme.

Dans une première expérience on a fait passer le mélange des gaz, lavé successivement à l'alcool, l'eau, l'acide sulfurique, dans une éprouvette contenant du brome sous une couche d'eau et exposée à la lumière solaire. En saturant par la potasse étendue, il se précipite une faible quantité d'un liquide plus dense que l'eau, ayant l'odeur et les propriétés du bromoforme et qui se décompose, comme lui, par une dissolution alcoolique de potasse, en formiate de potasse et bromure de potassium.

On a cherché également si le gaz C^2H peut entrer en combinaison comme élément monoatomique et former un nouvel alcool, alcool formylique $C^2H^2O^2$. Deux procédés ont été essayés :

1° Les gaz ont été agités sans succès avec un mélange d'acide sulfurique et de mercure ; il ne s'est point produit d'acide sulfoformylique.

2° En mettant le mélange gazeux au contact d'acide iodhydrique fumant dans un ballon scellé à la lampe, et en chauffant dans l'eau à l'ébullition pendant trente heures, on a constaté, en ouvrant le ballon sous le mercure, une absorption assez considérable ; en saturant l'acide par la potasse étendue, il s'est dégagé l'odeur caractéristique de l'iodoforme ; mais la trop faible quantité du gaz employé n'a pas permis d'isoler les produits de la réaction et de déterminer si on avait obtenu l'éther formyliodhydrique.

De ces résultats ressort donc, sinon la certitude, du moins la probabilité de l'existence du formylène C^2H libre de combinaison.

Il peut n'être pas inutile d'indiquer en passant un moyen de reconnaître la pureté du chloroforme. Essayé par le sodium, cet agent anesthésique pur ne dégage aucun gaz ; il en produit au contraire s'il contient de l'alcool ou divers produits du même ordre signalés comme pouvant l'altérer ; et dans ce dernier cas, après la cessation de dégagement du gaz, le chloroforme reste pur.

MATIÈRES ULMIQUES.

Le dégagement des gaz est accompagné d'une formation de chlorure de sodium et d'une production de matières organiques. Ces substances sont généralement brunes ou noires, incristallisables, non volatiles, caractères qui se retrouvent dans leurs différents dérivés. Pour rappeler leur analogie avec les matières dites ulmiques, on ajoutera le mot *ulmique* à la première syllabe du nom des corps qui servent à les former.

Nous ne traiterons actuellement que des corps obtenus avec les alcools éthylique, méthylique et amylique, c'est-à-dire des composés éthulmique, méthulmique et amylulmique.

SÉRIE ÉTHULMIQUE.

On obtient avec l'alcool deux substances organiques incristallisables : l'une, soluble dans l'éther, représente un acide chloré, l'acide chloréthulmique ; l'autre, soluble dans l'alcool, en est le sel de soude, le chloréthulmate de soude.

Cette réaction a lieu suivant l'équation

$$4\,C^2HCl^3 + 6\,C^4H^6O^2 + 11\,Na = \underbrace{C^{12}H^9ClO^4}_{\text{Acide chloréthulmique.}}$$

$$+ \underbrace{C^{12}H^8ClNaO^4}_{\text{Chloréthulmate de soude.}} + 2\,C^2H^4 + 2\,C^2O^2 + 15\,H + 10\,NaCl.$$

Acide chloréthulmique. — Desséché à 110°, cet acide est brun-rougeâtre, incristallisable, se ramollissant sous l'influence d'une légère chaleur et doué d'une odeur aromatique. Il contient du chlore et a pour formule $C^{12}H^{9}ClO^{4}$, acide chloréthulmique.

Cet acide se combine à 1 équivalent de base; on a vu plus haut qu'il se produisait un sel de soude dans la réaction primitive. Ce sel donne des propriétés avec la plupart des dissolutions métalliques, par suite d'une double décomposition.

Chloréthulmate de soude. — Substance noire, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. L'analyse a conduit à la formule $C^{12}H^{8}ClNaO^{4}$.

Chloréthulmate d'argent, $C^{12}H^{8}ClAgO^{4}$. — Poudre noire.

L'acide chloréthulmique, traité par une dissolution de potasse à l'ébullition, donne une liqueur brune que les acides précipitent; on obtient, en saturant la dissolution par l'acide sulfurique, une masse volumineuse ressemblant à de l'hydrate de peroxyde de fer. Ce précipité, desséché dans le vide, se compose de deux acides : l'un, soluble dans l'éther, est l'acide éthulmique; l'autre, soluble dans l'alcool, est l'acide bioxyéthulmique.

La réaction a lieu de la manière suivante :

$$\underbrace{2(C^{2}H^{9}ClO^{4})}_{\text{Acide chloréthulmique.}} + 2(KHO^{2}) = 2KCl + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{4}}_{\text{Acide éthulmique.}} + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{8}}_{\text{Acide bioxyéthulmique.}}$$

ACIDE ÉTHULMIQUE.

Cet acide est une poudre noire, soluble dans l'alcool et dans l'éther; 1, 2 et 3 équivalents d'hydrogène de l'acide éthulmique peuvent être remplacés par un même nombre d'équivalents de chlore, de brome et de vapeur nitreuse. On

a déjà décrit l'acide monochloré, on donnera plus loin la série des autres dérivés.

L'acide éthulmique est bibasique, et a pour formule $C^{12}H^{10}O^{4}$.

Éthulmate d'argent, $C^{12}H^{8}Ag^{2}O^{4}$. — Une dissolution neutre d'éthulmate de potasse précipite par le nitrate d'argent une poudre brune-jaunâtre d'éthulmate d'argent. Ce sel contient 2 équivalents de base.

Acide bromo-éthulmique, $C^{12}H^{9}BrO^{4}$. — L'acide chloréthulmique, attaqué par une quantité équivalente de brome, donne l'acide éthulmique monobromé.

Acide nitro-éthulmique, $C^{12}H^{9}(NO^{4})O^{4}$. — L'acide nitrique attaque l'acide éthulmique avec violence, et donne un corps nitré jaune, soluble dans l'éther, acide nitro-éthulmique. Si l'ébullition est prolongée quelque temps, la dissolution est complète et dépose par le refroidissement des cristaux d'acide oxalique.

Acide bibromo-éthulmique, $C^{12}H^{8}Br^{2}O^{4}$. — L'acide chloréthulmique, chauffé avec un excès de brome, donne une substance brune, qui, desséchée dans le vide, contient 2 équivalents de brome, acide bibromo-éthulmique.

Acide chloronitro-éthulmique, $C^{12}H^{8}Cl(NO^{4})O^{4}$. — L'acide chloréthulmique sous l'influence de l'acide nitrique perd 1 équivalent de chlore et se transforme en une poudre jaune contenant du chlore et de la vapeur nitreuse, acide chloronitro-éthulmique.

Acide bromonitro-éthulmique, $C^{12}H^{8}Br(NO^{4})O^{4}$. — L'acide bibromo-éthulmique, traité par un mélange d'acide sulfurique et nitrique, se dissout. La dissolution, précipitée par l'eau, donne un produit jaune-rougeâtre, soluble dans l'éther, acide bromonitro-éthulmique.

Acide bibromonitro-éthulmique, $C^{12}H^{7}Br^{2}(NO^{4})O^{4}$. — 3 équivalents d'hydrogène de l'acide éthulmique sont remplacés par 1 équivalent de vapeur nitreuse et par 2 de brome, lorsqu'on traite l'acide bibromo-éthulmique par l'acide nitrique faible ; on obtient ainsi une matière rougeâtre.

Acide trinitro-éthulmique, $C^{12}H^{7}(NO^{4})^{3}O^{4}$. — En attaquant l'acide bibromo-éthulmique pendant un temps très-court, par une petite quantité d'acide nitrique fumant et son volume d'acide sulfurique, il se dégage des vapeurs rouges de brome et on obtient une poudre jaune contenant 3 équivalents de vapeur nitreuse, acide trinitro-éthulmique.

Acide tribromo-éthulmique, $C^{12}H^{7}Br^{3}O^{4}$. — L'acide bibromonitro-éthulmique, traité par un excès de brome sous l'influence d'une légère chaleur, donne une substance brune visqueuse, où la vapeur nitreuse existant dans l'acide employé est remplacée par du brome. On obtient par ce moyen l'acide tribromo-éthulmique.

BROMURE DE MÉTHULMÈNE.

En chauffant à une température peu élevée, 60° environ, l'acide bibromo-éthulmique avec de l'acide sulfurique, il se dégage de nombreuses bulles de gaz, et il reste une matière brune-jaunâtre, presque insoluble dans l'alcool et soluble dans l'éther. Cette substance est un carbure d'hydrogène combiné à 2 équivalents de brome $C^{10}H^{8}Br^{2}$, correspondant à la série méthulmique, immédiatement inférieure à celle de l'acide éthulmique. Porté à l'ébullition avec une dissolution aqueuse de potasse, ce carbure d'hydrogène bibromé perd 1 équivalent d'acide bromhydrique, et se transforme en carbure monobromé $C^{10}H^{7}Br$. Cette réaction est identique à celle que produit une dissolution alcoolique de po-

tasse sur le chlorure d'éthylène $C^4H^4Cl^2$, qui perd de l'acide chlorhydrique et devient éthylène chloré C^4H^3Cl.

Cette analogie dans les deux réactions amène à considérer le nouveau carbure d'hydrogène bibromé comme le bromure de méthulmène, et le second comme le méthulmène bromé.

Cependant, en présence des nombreux isomères dont on peut soupçonner l'existence, cette nomenclature a besoin d'être appuyée sur de nouveaux faits pour rester définitive.

Quoi qu'il en soit de la constitution de cette substance, la réaction qui lui donne naissance doit s'écrire de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^8Br^2O^4}_{\text{Acide bibromo-éthulmique.}} = C^2O^4 + \underbrace{C^{10}H^8Br^2}_{\text{Bromure de méthulmène.}}$$

On obtient le même produit en attaquant par le brome le chlorure de méthulmène.

Chlorure de méthulmène.

On a constaté le dégagement d'un gaz, quand on chauffe l'acide chloréthulmique avec de l'acide sulfurique; il se forme en même temps une dissolution brune qui, filtrée et précipitée par l'eau, donne une masse volumineuse, soluble dans l'éther et insoluble dans l'alcool. Sa composition correspond à la formule

$$C^{10}H^8Cl^2.$$

L'acide, après la précipitation par l'eau, reste fortement coloré en jaune par des matières organiques.

Nitrobromure de méthulmène.

En attaquant le bromure de méthulmène $C^{10}H^8Br^2$ par l'acide nitrique fumant, il se dégage des vapeurs rutilantes,

et en prolongeant l'ébullition jusqu'à leur disparition complète, on obtient une dissolution qui, filtrée et précipitée par l'eau, donne une substance jaune pâle. Le nitrobromure de méthulmène a pour formule

$$C^{12}H^{8}Br(NO^{4}).$$

Méthulmène bromé.

Le bromure de méthulmène, traité par une dissolution de potasse à l'ébullition, se dissout sans résidu. La dissolution précipitée par l'acide sulfurique est une masse noire; desséchée, elle est insoluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, et contient du brome. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{7}Br.$$

Elle se forme d'après l'équation

$$\underbrace{C^{10}H^{8}Br^{2}}_{\text{Bromure de méthulmène.}} = HBr + \underbrace{C^{10}H^{7}Br.}_{\text{Méthulmène bromé.}}$$

Acide bioxyéthulmique.

On a vu comment l'acide chloréthulmique se transforme en acide éthulmique et bioxyéthulmique. Ce dernier, déposé par l'évaporation d'une solution alcoolique, est noir, brillant comme en paillette, quoique amorphe. Sa formule est

$$C^{12}H^{10}O^{8}.$$

L'acide éthulmique, abandonné à lui-même, absorbe à la longue 4 équivalents d'oxygène, et se transforme en acide bioxyéthulmique.

Acide bioxybromo-éthulmique $C^{12}H^{9}BrO^{8}$. — L'acide bioxyéthulmique, attaqué par un excès de brome, donne

une substance jaune foncée, soluble dans l'alcool, acide bioxybromo-éthulmique.

Acide trioxyéthulmique.

On fait bouillir l'acide bioxybromo-éthulmique

$$C^{12}H^9BrO^8$$

avec de la potasse; il se forme une dissolution brune, qui donne un précipité par l'acide sulfurique. La substance obtenue est noire, brillante, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool, et a pour formule

$$C^{12}H^{10}O^{10},$$

acide trioxyéthulmique.

Il prend naissance d'après l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^9BrO^8}_{\text{Acide bioxybromo-éthulmique.}} + KHO^2 = KBr + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Acide trioxyéthulmique.}}$$

L'acide trioxyéthulmique, attaqué par le brome sous l'influence de la chaleur, ne fournit pas d'acide trioxybromo-éthulmique, mais reproduit l'acide bioxybromo-éthulmique, qui, traité lui-même par une dissolution de potasse et précipité par l'acide sulfurique, donne lieu de nouveau à la formation d'acide trioxyéthulmique.

Par la comparaison des corps précédents, on voit que la série éthulmique est formée d'une suite d'acides de plus en plus oxygénés dont voici les termes :

Acide éthulmique.......	$C^{12}H^{10}O^4$,
Acide bioxyéthulmique. .	$C^{12}H^{10}O^8$,
Acide trioxyéthulmique...	$C^{12}H^{10}O^{10}$.

L'acide trioxyéthulmique se trouve à un degré d'oxyda-

tion que les essais tentés jusqu'ici n'ont pas permis de dépasser. Cet acide devient par conséquent le dernier terme de la série éthulmique. Par sa composition centésimale, il correspond à la cellulose. Nous compléterons prochainement l'étude de ses propriétés.

SÉRIE MÉTHULMIQUE.

Le chloroforme, mélangé d'une petite quantité d'alcool méthylique, donne lieu par l'action du sodium à une réaction identique à celle obtenue avec l'alcool éthylique, sauf, comme nous l'avons déjà dit, l'absence du gaz des marais dans les produits de la réaction On a obtenu pour résidu fixe un acide chloré, l'acide chlorométhulmique, et un sel de soude, le chlorométhulmate de soude :

$$6C^2HCl^3 + 6C^2H^4O^2 + 17Na$$
$$= \underbrace{C^{10}H^7ClO^4}_{\text{Acide chloréthulmique.}} + \underbrace{C^{10}H^6ClNaO^4}_{\text{chloréthulmate de soude.}} + 2C^2O^2 + 17H + 16NaCl.$$

Acide chlorométhulmique.

L'acide chlorométhulmique est soluble dans l'éther, qui sert à le séparer des corps qui l'accompagnent; il est noir, demi-liquide à la température ordinaire, d'une odeur pénétrante particulière. Sa formule est

$$C^{10}H^7ClO^4.$$

Sous l'influence de la potasse aqueuse, il se dédouble comme l'acide éthulmique :

$$\underbrace{2(C^{10}H^7ClO^4)}_{\text{Acide chlorométhulmique.}} + 2(KHO^2) = 2KCl + \underbrace{C^{10}H^8O^4}_{\text{Acide méthulmique.}} + \underbrace{C^{10}H^8O^8}_{\text{Acide bioxyméthulmique.}}.$$

Acide méthulmique.

L'acide méthulmique $C^{10}H^8O^4$ est jaune foncé, soluble dans l'éther, incristallisable.

Il donne des dérivés dans lesquels les équivalents d'hydrogène de l'acide sont remplacés par des nombres égaux d'équivalents de chlore, de brome, de vapeur nitreuse. Ces composés sont semblables aux corps du même ordre obtenus avec l'acide éthulmique, et en sont les homologues. On n'a étudié que quelques-uns d'entre eux.

Acide bibromométhulmique, $C^{10}H^6Br^2O^4$. — Cet acide se forme en attaquant l'acide chlorométhulmique par un excès de brome; corps noir, demi-liquide.

Bromure d'hypométhulmène.

En traitant l'acide bibrométhulmique par l'acide sulfurique à 60°, on obtient un dégagement de gaz et un carbure d'hydrogène bibromé, appartenant à la série inférieure à celle de l'acide méthulmique, laquelle pourrait être appelée, série hypométhulmique. Ce carbure bibromé est le bromure d'hypométhulmène, homologue du bromure de méthulmène. Il est solide, jaune-brunâtre, soluble dans l'éther, a pour formule

$$C^8H^6Br^2,$$

et se forme d'après l'équation :

$$\underbrace{C^{10}H^6Br^2O^4}_{\text{Acide bibromométhulmique.}} = C^2O^4 + \underbrace{C^8H^6Br^2}_{\text{Bromure d'hypométhulmène.}}.$$

Acide bioxyméthulmique.

Cet acide, insoluble dans l'éther et soluble dans l'alcool,

se forme dans la décomposition de l'acide chlorométhulmique par la potasse; c'est une substance noire et incristallisable qui a pour formule

$$C^{10}H^{8}O^{8}.$$

SÉRIE AMYLULMIQUE.

Les réactions obtenues avec le sodium, le chloroforme et les alcools des deux premières sections, se retrouvent encore lorsqu'on remplace ces deux corps par l'huile de pomme de terre. Il se dégage de l'hydrogène, du gaz des marais et de l'oxyde de carbone, et il reste un acide chloré, acide chloramylulmique, en dissolution dans l'excès d'huile de pomme de terre employée.

L'acide chloramylulmique est soluble dans l'éther, mais se purifie difficilement. Dans l'analyse il a toujours donné un chiffre de carbone un peu plus fort que ne l'indique la théorie. Il ne se dissout pas à froid dans les dissolutions alcalines, mais à l'ébullition il se transforme en amylulmate et bioxyamylulmate de potasse et en chlorure de potassium. En saturant par l'acide sulfurique, on précipite le mélange des acides amylulmique et bioxyamylulmique :

$$\underbrace{2(C^{18}H^{15}ClO^{4})}_{\text{Acide chloramylulmique.}} + 2(KHO^{2}) = 2KCl + \underbrace{C^{18}H^{16}O^{4}}_{\text{Acide amylulmique.}} + \underbrace{C^{18}H^{16}O^{8}}_{\text{Acide bioxyamylulmique.}}$$

Acides amylulmique et bioxyamylulmique.

Ces deux acides n'ont pu être séparés l'un de l'autre; tous deux sont solubles dans l'alcool, l'éther et les dissolvants qui ont été essayés. Cependant l'existence simultanée de ces deux acides n'est pas fondée seulement sur l'analogie de la réaction qui leur donne naissance, avec celle qui transforme l'acide chloréthulmique en acide éthulmique et

bioxyéthulmique, elle l'est encore sur l'analyse des produits obtenus, laquelle correspond à la moyenne de la composition de ces deux acides.

On doit donc admettre pour l'acide amylulmique la formule

$$C^{18}H^{16}O^{4},$$

et pour l'acide bioxyamylulmique

$$C^{18}H^{16}O^{8}.$$

Acide amylulmique bibromé, $C^{18}H^{14}Br^{2}O^{4}$. — On l'obtient en traitant l'acide chloramylulmique par un excès de brome; c'est une substance brune, visqueuse.

Acide bromonitro-amylulmique, $C^{18}H^{14}Br(NO^{4})O^{4}$. — L'acide bibromo-amylulmique, traité à l'ébullition par un mélange d'acide nitrique et sulfurique, se transforme en acide bromonitro-amylulmique.

Bromure de butylulmène.

L'acide bibromo-amylulmique, chauffé légèrement avec de l'acide sulfurique, donne lieu à un dégagement d'acide carbonique, et à la formation d'un carbure d'hydrogène bromé de la série immédiatement inférieure à celle de l'acide amylulmique, le bromure de butylulmène, substance noire, brillante, comme en paillette; sa formule est $C^{16}H^{4}Br^{2}$.

$$\underbrace{C^{18}H^{14}Br^{2}O^{4}}_{\text{Acide bibromo-amylulmique.}} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{16}H^{14}Br^{2}}_{\text{Bromure de butylulmène.}}$$

En résumé, on voit par ces recherches que l'action du sodium sur un mélange de chloroforme et d'alcool éthylique, méthylique et amylique, donne naissance, d'une part

à des produits gazeux, hydrogène, gaz des marais, oxyde de carbone, et en second lieu à des acides ulmiques.

Ces acides sont bibasiques, et ont pour caractère commun d'appartenir à la série $C^{2n}H^{2n-2}O^4$, et de former des séries dérivées contenant un nombre d'équivalents d'oxygène de plus en plus élevé; on obtient ainsi

$$C^{2n}H^{2n-2}O^4,$$
$$C^{2n}H^{2n-2}O^8,$$
$$C^{2n}H^{2n-2}O^{10}.$$

Avec l'alcool le troisième terme, acide trioxyéthulmique, est isomère de la cellulose.

Ces acides contiennent 8 équivalents de carbone et 4 équivalents d'hydrogène en plus que les alcools qui ont servi à les former.

Ils peuvent échanger 1, 2 et 3 équivalents d'hydrogène contre un nombre égal d'équivalents de chlore, de brome et de vapeur nitreuse.

Les acides bibromés, sous l'influence de l'acide sulfurique, se transforment en carbures d'hydrogène bibromés de la série immédiatement inférieure à celle de l'acide générateur par l'élimination pure et simple de 2 équivalents d'acide carbonique. On obtient également les carbures d'hydrogène bromonitré et bichloré. Ils correspondent aux formules suivantes :

$$C^{2n}H^{2n-2}Br^2,$$
$$C^{2n}H^{2n-2}Br(NO^4),$$
$$C^{2n}H^{2n-2}Cl^2.$$

Les carbures d'hydrogène bibromés eux-mêmes, sous l'influence d'une dissolution de potasse, perdent 1 équivalent d'acide bromhydrique et deviennent des carbures monobromés.

A ces réactions se rattachent de nombreux dérivés, dont

la composition sera donnée plus tard; nous indiquerons spécialement les corps fournis par l'ammoniaque.

L'analogie permet d'admettre l'existence de composés semblables avec les homologues des alcools; mais là ne se borne pas le mode de synthèse des matières ulmiques, elles s'obtiennent encore en substituant aux alcools des acétones, des aldéhydes, etc.

Le chloroforme lui-même n'est pas un terme constant, il peut être remplacé par d'autres corps, notamment par le protochlorure et le sesquichlorure de carbone, lesquels donnent également des réactions avec les mêmes alcools, aldéhydes, acétones.

Prochainement je donnerai la suite de ces divers travaux, dont l'identité permet de conclure que l'analyse et la synthèse des matières ulmiques sont réalisables et conduisent à des séries parfaitement nettes et caractérisées.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la dicyanodiamide et une nouvelle base qui en dérive; par M. J. Haag (1).

Le point de départ de ce travail est l'observation suivante, due à M. Strecker.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque à une solution aqueuse de cyanamide et qu'on l'abandonne à une chaleur modérée, elle se convertit bientôt en une masse

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 22 (nouvelle série, t. XLVI); avril 1862.

cristalline. La solution de ce nouveau corps, qui est moins soluble que la cyanamide, donne, lorsqu'on la mélange avec une solution de nitrate d'argent, de longues aiguilles incolores, combinaison de nitrate d'argent avec le corps $C^4H^4Az^4$, polymère de la cyanamide et qu'on peut nommer *dicyanodiamide*.

La dicyanodiamide se dépose en lamelles incolores du sein d'une solution aqueuse. Par l'évaporation spontanée, elle cristallise en tables rhomboïdales minces. Elle est sans action sur les couleurs végétales. Elle se dissout facilement dans l'alcool, difficilement dans l'éther. Elle entre en fusion à 200° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Ce caractère et la combinaison qu'elle forme avec le nitrate d'argent la distinguent de la cyanamide.

Chauffée au-dessus de son point de fusion, la dicyanodiamide se décompose. Il se dégage de l'ammoniaque, plus tard du cyanogène, il se forme un sublimé cristallin et il reste pour résidu une masse analogue au mellose.

La combinaison de dicyanodiamide avec le nitrate d'argent forme des cristaux peu solubles dans l'eau froide et dans l'acide nitrique, très-solubles dans l'eau bouillante. Ils renferment $C^4H^4Az^4 + AgO, AzO^5$.

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'ammoniaque à la solution aqueuse de cette combinaison, on obtient un précipité blanc cristallin qui renferme $C^4H^3AgAz^4$. C'est la dicyanodiamide, dans laquelle 1 atome d'hydrogène a été remplacé par 1 atome d'argent.

Dicyanodiamidine. — Lorsqu'on évapore une solution de dicyanodiamide dans les acides étendus, il reste une combinaison de l'acide avec une nouvelle base, la *dicyanodiamidine*. Pour préparer le nitrate de cette base, on a dissous dans l'eau la combinaison de nitrate d'argent et de dicyanodiamide, on a précipité l'argent exactement par l'acide chlorhydrique et on a évaporé la liqueur. On a

obtenu ainsi de petits cristaux mamelonnés, incolores, durs, qui constituent le *nitrate de dicyanodiamidine* $C^4H^6Az^4O^2, AzHO^6$.

La nouvelle base qu'ils renferment se distingue donc de la diacyanodiamide par 2 équivalents d'eau, qui se sont fixés sous l'influence de l'acide nitrique. La diacyanodiamide se comporte donc dans cette circonstance comme la cyanamide, laquelle, sous l'influence de l'acide nitrique, fixe H^2O^2 et se convertit en urée.

En dissolvant la diacyanodiamide dans l'acide chlorhydrique concentré et en laissant évaporer la solution au-dessus d'un vase renfermant de la chaux, on obtient des lamelles incolores de *chlorhydrate de dicyanodiamidine* $C^4H^6Az^4O^2, HCl + Aq$. La solution de ce sel, additionnée d'une solution concentrée de chlorure de platine, donne un dépot cristallin jaune qui constitue un chlorure double.

Lorsqu'on ajoute une solution concentrée d'acide oxalique à de la dicyanodiamide, il se manifeste à froid et plus énergiquement à chaud un dégagement de gaz. Ce gaz est formé de volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et résulte par conséquent de la décomposition de l'acide oxalique. La solution évaporée laisse déposer des grains cristallins ou des lamelles fines, qui constituent l'*oxalate de dicyanodiamidine* $2C^4H^6Az^4O^2, C^4H^2O^8$.

La *diacyanodiamidine* libre a été obtenue en décomposant le sulfate par l'eau de baryte. La solution alcaline, concentrée par l'évaporation et additionnée d'alcool absolu, a laissé déposer de petits cristaux durs, incolores, doués d'un éclat nacré, et qui constituent la nouvelle base à l'état hydraté. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^8Az^4O^4,$$

double de celle de l'urée. La causticité de cette base et la propriété qu'elle possède de s'unir aux acides en éliminant

2 équivalents d'eau la caractérisent comme *base ammoniée*.

Lorsqu'on ajoute à la solution du chlorhydrate ou de l'oxalate de dicyanodiamidine quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre, puis de la soude caustique et qu'on fait bouillir, la liqueur se colore en violet, il se précipite une petite quantité d'oxyde de cuivre, et la solution filtrée laisse déposer par le refroidissement un précipité rose qui renferme $C^4 H^5 Cu Az^4 O^2$.

Sur la constitution chimique et la formation artificielle de la taurine; par M. H. Kolbe (1).

On sait que M. Strecker a réalisé, il y a plusieurs années (2), la formation artificielle de la taurine en chauffant à 210° l'iséthionate d'ammoniaque.

D'un autre côté, M. Gibbs a remarqué que, sous l'influence de l'acide nitreux, la taurine régénère de l'acide iséthionique. Ces faits mettent en évidence les relations qui existent entre l'acide iséthionique et la taurine; les expériences suivantes jettent un jour nouveau sur la constitution de cette dernière substance.

Dans la supposition qu'il existe entre l'acide iséthionique et la taurine les mêmes relations qu'entre l'acide lactique et l'alanine (3), on a traité le premier acide par le perchlorure de phosphore dans le but de le transformer en un chlorure analogue au chlorure de chloropropionyle (chlorure de lactyle). On sait que celui-ci peut être transformé en alanine. On espérait de même transformer le

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 33 (nouvelle série, t. XLVI); avril 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 363.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 201.

nouveau chlorure en taurine. L'expérience a vérifié ces prévisions.

Chlorure de l'acide iséthionique et acide chloréthylsulfurique. — On a mêlé dans une cornue, à l'aide d'une baguette de verre, 60 grammes d'iséthionate de potasse finement pulvérisé avec 150 grammes de perchlorure de phosphore. Au bout de quelque temps, le mélange s'est échauffé et a laissé dégager des vapeurs acides. Lorsque, la réaction étant terminée, on a exposé le tout à une douce chaleur, il a passé d'abord de l'oxychlorure de phosphore, et puis, à une température plus élevée, un liquide oléagineux doué d'une odeur irritante, et qui était principalement formé de chlorure chloréthylsulfurique.

Ce corps bout à environ 200° centigrades. Il constitue un liquide oléagineux, fumant à l'air, non miscible à l'eau, doué d'une odeur intense rappelant celle de l'essence de moutarde. On n'a pas réussi à l'obtenir pur. Pourtant les nombres qu'il a donnés à l'analyse se rapprochent de ceux qu'exige la formule

$$C^4 H^4 S^2 O^4 Cl^2.$$

Le chlorure chloréthylsulfurique est décomposé lentement par l'eau à la température ordinaire. Enfermé avec de l'eau dans un tube scellé, et chauffé au bain-marie, il se décompose plus rapidement. Les produits de sa décomposition sont l'acide chlorhydrique et l'acide chloréthylsulfurique. Lorsqu'on évapore la liqueur acide de manière à chasser l'acide chlorhydrique, il reste un liquide épais, acide, qui est formé en grande partie d'acide chloréthylsulfurique. Cet acide forme avec l'oxyde de plomb, l'oxyde d'argent et avec d'autres bases, des sels cristallisables.

Le chloréthylsulfate d'argent $AgO, C^4 H^4 Cl S^2 O^5$, qu'on obtient en traitant une solution de l'acide brut par le carbonate d'argent, forme de grands prismes rhomboïdaux inco-

lores. La solution aqueuse de cet acide se décompose rapidement lorsqu'on la fait bouillir : il se précipite du chlorure d'argent, et de l'acide iséthionique est probablement régénéré. Décomposée à froid par l'hydrogène sulfuré, elle fournit une solution aqueuse d'acide chloréthylsulfurique. Celle-ci peut être soumise à l'ébullition sans se décomposer. Évaporée dans le vide, elle cristallise. Les cristaux sont très-fusibles et très-déliquescents. Par l'électrolyse d'une solution faiblement alcaline de chloréthylsulfate de potasse ou de soude, on parvient à remplacer le chlore de ces sels par de l'hydrogène. La même substitution s'effectue par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution de ces sels.

Taurine. — Par l'action de l'ammoniaque, l'acide chloréthylsulfurique se convertit en taurine :

$$[\underbrace{C^4H^5ClS^2O^6}_{\text{Acide chloréthyl-sulfurique.}} + 2AzH^3 = AzH^4Cl + \underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}}].$$

Pour réaliser cette transformation, on opère de la manière suivante :

On enferme du chloréthylsulfate d'argent sec dans un tube avec de l'ammoniaque concentrée, et, après avoir agité pour dissoudre le sel, on chauffe la solution pendant quelques heures à 100°. Elle reste limpide, mais par l'évaporation elle donne un dépôt abondant de chlorure d'argent. On reprend le résidu sec par l'eau et, après avoir ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour précipiter quelques traces d'argent, on filtre, on concentre la liqueur et on y ajoute de l'alcool. On obtient ainsi un précipité cristallin de taurine, à laquelle se trouve mêlé toutefois un autre corps qui cristallise en petits mamelons opaques et

incolores et qui constitue probablement l'amide de la taurine ($C^4H^8Az^2S^2O^4$) (1).

Un procédé plus simple pour transformer l'acide chloréthylsulfurique en taurine consiste à neutraliser par l'ammoniaque l'acide brut, débarrassé d'acide chlorhydrique par l'évaporation, à évaporer au bain-marie le sel ammoniacal et à le chauffer ensuite dans un tube fermé avec un excès d'ammoniaque. Après avoir chassé l'excès d'ammoniaque par l'évaporation, on fait bouillir la solution avec de l'hydrate de plomb, on filtre, on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré et on évapore la liqueur filtrée de nouveau. On obtient ainsi une abondante cristallisation de taurine.

M. Kolbe exprime par les formules suivantes les relations que ses expériences établissent entre deux séries de corps, dont l'une comprend l'acide propionique, le chlorure de chloropropionyle (chlorure de lactyle), l'acide chloropropionique, l'alanine et l'acide lactique (oxypropionique), et l'autre, l'acide éthylsulfurique, le chlorure chloréthylsulfurique, l'acide chloréthylsulfurique, la taurine et l'acide iséthionique (oxéthylsulfurique) :

$$\underbrace{HO, C^4H^5[C^2O^2]O}_{\text{Acide propionique.}} \qquad \underbrace{HO, C^4H^5[S^2O^4]O}_{\text{Acide éthylsulfurique.}} \ (2)$$

---

(1) Diamide $Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4, S^2O^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$ correspondant au dichlorure

$$(C^4H^4, S^2O^4)Cl^2$$

comme la diamide lactique

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^4H^4, C^2O^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$$

correspondrait au dichlorure

$[C^4H^4, C^2O^2]'' Cl^2$ (chlorure de lactyle). (A. W.)

(2) Ou plutôt *acide éthylsulfureux* $S^2(H.C^4H^5)O^6$ dérivé de $S^2H^2O^6$. (A. W.)

$$C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [C^2O^2]Cl$$

Chlorure de chloropropionyle (chlorure de lactyle).

$$C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [S^2O^4]Cl$$

Chlorure chloréthyl-sulfurique.

$$HO, C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [C^2O^2]O$$

Acide chloropropionique.

$$HO, C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [S^2O^4]O$$

Acide chloréthylsulfurique (1).

$$HO, C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ H^2Az \end{matrix} \right\} [C^2O^2]O$$

Alanine (acide amidopropionique).

$$HO, C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ H^2Az \end{matrix} \right\} [S^2O^4]O$$

Taurine.

$$HO, C^4 \left\{ \begin{matrix} H^5 \\ HO^2 \end{matrix} \right\} [C^2O^2]O$$

Acide lactique (oxypropionique).

$$HO, C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ HO^2 \end{matrix} \right\} [S^2O^4]O$$

Acide iséthionique (oxyéthylsulfurique).

L'auteur fait remarquer en terminant que le glycocolle, l'alanine et la leucine possèdent une constitution analogue en se cens que le radical carbonyle $[C^2O^2]$, qui existe dans les premières combinaisons, est remplacé dans la taurine

---

(1) On doit nommer ce corps *acide chloréthylsulfureux* d'après la nomenclature adoptée par M. Kolbe même pour l'acide chloropiopionique, que j'avais nommé *acide chlorolactique* parce que je l'avais obtenu, ou plutôt que j'avais obtenu son éther avec l'acide lactique et qu'il peut régénérer cet acide lactique par l'action des alcalis.

Or M. Kolbe rejette ce nom, et comparant l'acide dont il s'agit à l'acide propionique, dont il peut dériver en effet par la substitution de Cl à H, il l'a nommé *chloropropionique*. Qu'il soit donc fidèle à son principe et, après avoir établi avec tant de sagacité les relations qui existent entre cet acide et l'acide sulfuré correspondant, qu'il nomme ce dernier *chloréthylsulfureux ;* car il dérive de l'acide éthylsulfureux par la substitution de Cl à H :

$$C^4H^6S^2O^4$$

Acide éthylsulfureux.

$$C^4(H^5Cl)S^2O^6$$

Acide chloréthylsulfureux.

(A. W.)

par le radical sulfuryle [S^2O^4]. Il pense que, de même qu'il existe des homologues de l'alanine (glycocolle et leucine), il doit exister des homologues de la taurine. Dans le but de préparer l'homologue inférieur de cette substance, il compte traiter par l'ammoniaque l'acide chlorométhylsulfurique (acide chlorométhylsulfureux, Gerhardt, *Traité*, t. I, p. 5).

Sur la constitution de la mannite; par MM. Wanklyn et Erlenmeyer.

Les chimistes attribuent ordinairement à la mannite la formule

$$C^6H^{14}O^6 \text{ (1)},$$

mais aucune réaction bien positive ne vient appuyer jusqu'à présent cette formule. Dans sa *Chimie organique fondée sur la synthèse,* M. Berthelot a proposé la formule

$$C^3H^7O^3.$$

Les expériences qui vont être décrites sont contraires à cette vue et prêtent un appui direct à la formule

$$C^6H^{14}O^6.$$

Lorsqu'on distille de la mannite, dans un courant de gaz carbonique, avec un grand excès d'acide iodhydrique concentré, elle est complétement transformée en iodure d'hexyle (caproyle). On peut représenter cette réaction par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^8(HO)^6}_{\text{Mannite.}} + 11\,HI = \underbrace{C^6H^{13}I}_{\text{Iodure d'hexyle.}} + 6H^2O + I^{10}.$$

---

(1) C = 12. H = 1. O = 16.

Une réaction semblable a été observée par M. Erlenmeyer avec la glycérine et l'acide iodhydrique. Elle donne naissance à de l'iodure de propyle

$$\underbrace{C^3H^5(HO)^3}_{\text{Glycérine.}} + 5HI = \underbrace{C^3H^7I}_{\text{Iodure de propyle.}} + 3H^2O + I^4.$$

On est ainsi conduit à ce résultat, que la mannite est l'alcool hexatomique de la série C^6, ou que, selon une notation que nous préférons, la mannite est l'hydrure d'hexyle dans lequel 6 atomes d'hydrogène ont été remplacés par 6 atomes de peroxyde d'hydrogène. On peut supposer de plus, d'après les relations connues entre la mannite et les sucres, que ceux-ci appartiennent de même à la série de l'hydrure d'hexyle. Et de même que la glycérine a été obtenue avec la série propylique, on peut espérer qu'on obtiendra la mannite en partant de corps appartenant à la série hexylique. Nous avons l'intention d'attaquer ce problème en préparant le corps $C^6H^8Br^6$ et en cherchant à remplacer, dans ce composé, Br^6 par $(HO)^6$.

En terminant, nous donnons un léger aperçu de quelques composés hexyliques. L'iodure d'hexyle $C^6H^{13}I$ (obtenu avec la mannite) est un liquide incolore, dont l'odeur rappelle beaucoup celle de l'iodure d'amyle. La lumière ne l'altère que très-lentement. Sa densité à 0° est = 1,439. Son point d'ébullition est situé à environ 165°. Il peut être distillé sans décomposition.

L'alcool hexylique $C^6H^{13}HO$ peut être obtenu en décomposant l'iodure par l'oxyde d'argent et l'eau. Son odeur n'offre pas la moindre ressemblance avec celle de l'alcool amylique.

On obtient l'hexylène C^6H^{12} en faisant digérer l'iodure d'hexyle avec une solution alcoolique de potasse caustique. C'est une huile légère, rappelant l'amylène par son odeur. Son point d'ébullition est situé à 69°. Sa densité de vapeur a

été trouvée égale à 2,28 et 2,97. La formule

$$C^6H^{12}$$

exige le nombre

2,9022.

L'hexylène s'unit avec une grande énergie au brome pour former le bromure $C^6H^{12}Br^2$.

On peut obtenir l'hydrure d'hexyle en décomposant l'iodure par le zinc en présence de l'eau. C'est une huile légère, qui possède une odeur très-aromatique et qui n'est pas attaquée par le brome à la lumière diffuse. Son point d'ébullition est situé très-près de celui de l'hexylène.

Action du chlorure d'iode sur l'iodure d'éthylène et le propylène; par M. Maxwell Simpson (1).

Dans le but de préparer le triiodure d'aldéhydène $C^4H^3I^3$, on a soumis l'iodure d'éthylène à l'action du chlorure d'iode. Il aurait pu se former ainsi de l'acide chlorhydrique et du triiodure d'aldéhydène selon l'équation :

$$C^4H^4I^2 + ClI = C^4H^3I^3 + HCl.$$

Mais la réaction s'accomplit autrement et donne naissance à un produit qu'on peut nommer *chloro-iodure d'éthylène* C^4H^4ClI :

$$C^4H^3I, HI + ClI = C^4H^3I, HCl + 2I.$$

Une solution de chlorure d'iode dans l'eau renfermant une trace d'iode libre a été agitée vigoureusement avec une certaine quantité d'iodure d'éthylène, jusqu'à ce que ce dernier fût devenu noir et fût converti en une substance

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XI p. 390; février 1862.

oléagineuse. Celle-ci a été lavée avec de la potasse étendue et distillée. Presque tout le liquide a passé entre 146 et 152°. Il a donné à l'analyse des résultats qui s'accordent avec la formule

$$C^4H^4ClI.$$

Le chloro-iodure d'éthylène est un liquide incolore. Il possède une saveur douce et est légèrement soluble dans l'eau. Il bout à environ 147°. Il est à remarquer que ni ce corps ni la liqueur des Hollandais ne se forment lorsque l'iodure d'éthylène est exposé à l'action de l'eau de chlore.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'iode sur le gaz propylène, il se forme une quantité notable d'un corps oléagineux qui renferme de l'iode.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la théorie mécanique de l'électrolyse; par M. Bosscha (1).

§ I. — *Introduction.*

M. Helmholtz a indiqué le premier et M. William Thomson a développé ultérieurement quelques conséquences remarquables du principe général de la conservation des forces vives, qui jettent une vive lumière sur les phénomènes de la décomposition électrochimique. Le travail de

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CI, p. 517; t. CIII, p. 487, et t. CV, p. 396; septembre 1857, avril et décembre 1858.

M. Bosscha a eu pour objet de fournir la vérification expérimentale de ces propositions théoriques et d'écarter certaines difficultés qui pouvaient leur être opposées.

On doit admettre qu'une combinaison chimique représente en général une certaine quantité de travail positif, une décomposition, au contraire, une certaine quantité de travail négatif. Le circuit formé d'une pile hydro-électrique qui contient des appareils de décomposition est donc le siége de deux séries de travaux de signes contraires. Si le courant est constant et s'il n'est employé à produire aucune action mécanique extérieure, l'excès de la somme des travaux positifs sur les travaux négatifs a pour équivalent la chaleur dégagée dans le circuit entier. Cette relation évidente conduit à des formules d'une remarquable simplicité. Soient en général e le travail correspondant à la formation ou à la décomposition de 1 équivalent d'une combinaison chimique, a le nombre d'équivalents formés ou décomposés dans l'unité de temps, la somme des travaux des forces chimiques en un temps τ aura pour expression

$$\tau \Sigma a e,$$

le facteur e étant regardé comme positif ou négatif, suivant qu'on considère une combinaison ou une décomposition. Si le circuit n'est divisé nulle part, le nombre a est, d'après M. Faraday, constant pour toutes les actions chimiques et proportionnel à l'intensité du courant. On peut donc le représenter par αi, si l'on appelle α le poids de la substance dont l'équivalent est censé égal à l'unité qui est mise en liberté dans l'unité de temps par un courant d'intensité égale à l'unité. L'expression précédente devient ainsi

$$\alpha i \tau \Sigma e.$$

D'un autre côté, en appelant r la résistance totale du circuit et β la quantité de chaleur dégagée pendant l'unité

de temps dans un circuit de résistance égale à l'unité par un courant d'intensité égale à l'unité, les lois de MM. Lenz et Joule donnent pour expression de la quantité de chaleur dégagée

$$\beta i^2 r \tau.$$

Donc, en désignant par E l'équivalent mécanique de la chaleur,

$$(1) \qquad \alpha i \tau \Sigma e = \mathrm{E} \beta i^2 r \tau.$$

Soit $\alpha \Sigma e = k$, soit l'unité de résistance tellement choisie, que l'unité de courant développe dans l'unité de temps, en traversant un conducteur de résistance égale à l'unité, la quantité de chaleur qui a pour équivalent mécanique l'unité de travail, on aura

$$\mathrm{E}\beta = 1$$

et l'équation (1) deviendra

$$k = ir \quad \text{ou} \quad i = \frac{k}{r},$$

ce qui n'est autre chose que la formule de Ohm.

Si l'on prend pour unités de longueur, de masse et de temps le millimètre, le milligramme et la seconde, et si l'on adopte l'unité d'intensité des courants proposée par M. Weber, l'unité de résistance qui vient d'être définie est précisément l'unité de résistance de ce physicien (1) et on peut dire :

---

(1) *Voyez* pour la définition des unités de M. Weber, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 496 M. William Thomson a démontré que l'unité de résistance de M. Weber est précisément telle, qu'un courant égal à l'unité y développe dans l'unité de temps une quantité de chaleur qui a pour équivalent l'unité de travail (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. II, p. 557).

Que la force électromotrice qui existe dans un circuit voltaïque fermé, mesurée au moyen des unités de M. Weber, est égale à la somme algébrique des travaux des actions chimiques qui auraient lieu dans le circuit total pendant l'unité de temps, si la résistance était telle, que le courant fût égal à l'unité.

Pour reconnaître la vérité de cette proposition, il suffit de se reporter à la signification de la formule $\alpha \Sigma e = k$. Il en résulte que si c est la quantité de chaleur que dégage 1 milligramme d'une substance lorsqu'elle entre en combinaison, k la force électromotrice de l'élément où cette combinaison s'effectue, on a

$$\alpha \mathrm{E} c = k.$$

Trois des quantités qui entrent dans cette formule étant connues, la quatrième peut s'en déduire immédiatement.

§ II. — *Détermination absolue de la force électromotrice d'un élément de Daniell.*

M. Bosscha, n'ayant pas à sa disposition les appareils nécessaires pour une évaluation directe des intensités et des résistances en unités absolues, a eu recours aux artifices suivants :

1° Il a fait passer le courant de 2 ou 3 éléments de Daniell dans un circuit qui contenait à la fois une boussole des tangentes et une dissolution de sulfate de cuivre pur où plongeaient des électrodes de cuivre. Il a déterminé le poids de cuivre déposé en un temps donné et il en a déduit la quantité d'eau qu'aurait décomposée en un temps donné un courant capable de dévier d'un angle donné l'aiguille de sa boussole. M. Weber ayant fait connaître l'intensité absolue du courant qui dans l'unité de temps décompose 1 milli-

gramme d'eau, ces données ont permis de calculer facilement une constante telle, qu'en la multipliant par la tangente des déviations observées, on obtînt l'intensité absolue des courants. Cette constante s'est trouvée égale à

$$55,21.$$

M. Bosscha a eu soin, dans cette recherche préliminaire, d'employer de faibles courants, afin d'obtenir un dépôt de cuivre peu cohérent, facile par conséquent à laver et à dessécher. Il a constamment observé les déviations produites par le même courant, transmis successivement en deux sens opposés à travers la boussole, et a appliqué à la moyenne de ces déviations la formule de correction de M. Bravais.

2° Il s'est procuré un fil de laiton soigneusement comparé par M. Leyser, mécanicien à Leipsick, avec un des étalons dont M. Weber avait mesuré la résistance absolue. La résistance de ce fil, exprimée en unités absolues, s'est trouvée égale à

$$60717 . 10^5.$$

Comme elle était d'ailleurs comparable à celle d'un élément de Daniell, ce fil pouvait être pris pour type des résistances dans toutes les expériences sur ces éléments.

3° Enfin il a mesuré avec la boussole l'intensité du courant produit par 1 élément de Daniell dans un circuit qui ne contenait d'abord que la boussole, et où il ajoutait ensuite le fil de résistance connue. On avait ainsi tout ce qui était nécessaire à la mesure absolue de la résistance totale et de la force électromotrice.

Trois séries d'expériences parfaitement concordantes ont donné comme moyenne le nombre

$$10258 . 10^7.$$

Si l'on adopte pour l'équivalent mécanique de la chaleur

la valeur 423,55, on déduit de ce nombre et de la formule établie plus haut que 1 gramme de zinc dégage, en se substituant au cuivre dans le sulfate de cuivre,

728,3 unités de chaleur.

MM. Favre et Silbermann ont trouvé dans leur calorimètre à mercure

714,0.

L'accord peut assurément être tenu pour satisfaisant.

§ III. — *Examen de quelques difficultés.*

On a quelquefois considéré les effets calorifiques des décompositions électrochimiques sous un point de vue qui semble entièrement opposé au précédent, et comme on est cependant arrivé à des conséquences que l'expérience a vérifiées, on pourrait croire au premier abord qu'il y a contradiction entre des faits également certains.

Il n'est pas bien difficile de lever cette difficulté.

Pour mesurer les quantités de chaleur dégagées par certaines actions chimiques, divers expérimentateurs, notamment MM. Joule, Woods, Favre et Silbermann, ont opéré comme il suit. Ils ont introduit dans le circuit d'une pile un appareil où le passage du courant a déterminé la décomposition inverse à la réaction dont on voulait apprécier l'effet thermique et ont mesuré la quantité de chaleur dégagée dans l'appareil lui-même; ensuite ils ont substitué à cet appareil un fil métallique d'une résistance telle, que l'intensité du courant conservât la même valeur et ont mesuré la quantité de chaleur qui s'y dégageait dans le même temps. L'excès de cette deuxième quantité sur la première a été considéré par eux comme la mesure de la chaleur absorbée par la décomposition. M. Joule a ainsi trouvé pour la chaleur de combustion de 1 gramme d'hy-

drogène le nombre 33557, qui ne diffère pas beaucoup du nombre 34670, déterminé directement par MM. Favre et Silbermann.

En réalité il y a une double erreur dans ce raisonnement. Premièrement, il est faux que les résistances d'un conducteur métallique et d'un électrolyte qui réduisent à la même valeur l'intensité du courant d'une pile donnée soient égales; en second lieu, il n'est pas moins inexact de supposer que l'absorption de chaleur équivalente au travail négatif des forces chimiques dans une décomposition se fasse sentir uniquement dans l'appareil de décomposition. Voici comment il arrive que ces deux erreurs se compensent et conduisent en définitive à un résultat exact. Soient k la force électromotrice d'une pile, R la résistance des éléments et des parties constantes du circuit, a la résistance de l'appareil de décomposition, p la force électromotrice de polarisation que le courant y développe; l'intensité du courant sera

$$i = \frac{k - p}{R + a},$$

et la quantité de chaleur dégagée dans l'appareil de décomposition en un temps τ

$$q = \beta i^2 a \tau.$$

Soit s la résistance d'un fil qui, substitué à l'appareil de décomposition, réduit l'intensité du courant à la valeur i, on aura

$$i = \frac{k}{R + s},$$

et la quantité de chaleur dégagée dans le fil sera

$$Q = \beta i^2 s \tau.$$

On conclut de là

$$Q - q = \beta i^2 \tau (s - a).$$

Mais on voit facilement que

$$i(s - a) = p.$$

Donc

$$Q - q = \beta i p \tau.$$

D'autre part, si dans l'équation fondamentale de la p. 369 on distingue le travail positif e qui a lieu dans la pile, du travail négatif e' qui a lieu dans l'appareil de décomposition, on aura, en remarquant que $(R + a)$ est la résistance du circuit total,

$$\alpha i \tau (e - e') = E \beta i^2 (R + a) \tau.$$

Mais on a

$$i(R + a) = k - p.$$

Donc

$$\alpha i \tau (e - e') = E \beta i \tau (k - p).$$

On sait d'ailleurs que la quantité de chaleur $\beta k i \tau$ équivaut au travail positif $\alpha i \tau e$. Donc la quantité $\beta p i \tau$ est l'équivalent du travail négatif $\alpha i \tau e'$. Ainsi, c'est bien réellement l'effet calorifique équivalent au travail des forces chimiques dans une combinaison donnée qu'ont mesuré les expérimentateurs cités plus haut.

M. Bosscha fait remarquer, en terminant ce paragraphe de son Mémoire, que M. Joule ayant rapporté toutes ses mesures d'intensité à l'unité électrochimique, il est possible de les convertir en mesures absolues et d'en déduire une valeur de la force électromotrice de l'élément de Daniell. Cette valeur est

$$10451 . 10^7$$

et n'est par conséquent que bien peu supérieure à la valeur

$$10258 . 10^7,$$

déterminée par M. Bosscha lui-même. On en déduirait pour la chaleur dégagée par la substitution de 1 gramme de

zinc au cuivre dans le sulfate de cuivre le nombre

742,1.

Si l'on prend pour entièrement exactes les mesures absolues de la force électromotrice de M. Bosscha et les mesures calorimétriques de M. Joule, on obtient une détermination nouvelle de l'équivalent mécanique de la chaleur. On trouve ainsi le nombre 415,77.

§ IV. — *Électrolyse de l'eau.*

On appelle *équivalent électrochimique* d'un électrolyte la quantité de ce corps qui est décomposée dans l'unité de temps par le passage d'un courant d'intensité égale à l'unité. Les quantités des éléments de l'électrolyte qui sont mises en liberté dans ces circonstances sont les équivalents électrochimiques de ces éléments. M. Weber a trouvé pour l'équivalent électrochimique de l'eau $0^{\text{milligr}},009376$, et il est facile d'en déduire l'équivalent électrochimique d'un corps quelconque. M. Bosscha propose d'appeler *équivalent électrothermique d'une réaction chimique* la quantité de chaleur dégagée par la formation de 1 équivalent électrochimique d'une combinaison déterminée. On l'obtient en multipliant la quantité de chaleur dégagée par la formation de 1 gramme de la combinaison par son équivalent électrochimique. Ainsi, en admettant que 1 gramme de zinc qui se substitue au cuivre dans le sulfate de cuivre dégage 728,3 unités de chaleur, on trouve aisément que l'équivalent électrothermique de la substitution dont il s'agit est exprimé par 0,02486 unités de chaleur. Si l'on multiplie ce nombre par l'équivalent mécanique de la chaleur, on obtient ce qu'on peut appeler l'*équivalent électrodynamique* de la réaction. Ce n'est autre chose, dans le cas actuel, que la force électromotrice de l'élément de Daniell, exprimée au moyen des unités de M. Weber.

Il est facile de conclure de ces définitions et des considérations développées dans le paragraphe précédent qu'en divisant par l'équivalent mécanique de la chaleur la force électromotrice de polarisation qui se développe dans un appareil où l'eau est décomposée en oxygène et hydrogène, on devra obtenir l'équivalent électrothermique de la combinaison de ces deux gaz.

Cette conclusion est entièrement démentie par l'expérience. En effet, d'une part MM. Favre et Silbermann ont trouvé que la combustion de 1 gramme d'hydrogène dégage 34462 unités de chaleur, et il résulte de là pour l'équivalent électrothermique le nombre

$$0,03590.$$

D'autre part, divers expérimentateurs ont déterminé le rapport de la force électromotrice de polarisation d'un voltamètre à eau acidulée et à lames de platine avec la force électromotrice de 1 élément de Daniell. L'expression de cette dernière force en unités absolues étant connue, ces mesures permettent de calculer d'une autre manière la valeur de l'équivalent électrothermique de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. On obtient ainsi les nombres du tableau suivant, qui sont tous supérieurs de plus de moitié au nombre 0,03590.

NOMS des observateurs.	RAPPORT de la force électromotrice de polarisation à la force électromotrice de 1 élément de Daniell.	ÉQUIVALENT électrothermique de la combustion de l'hydrogène.
Buff.	2,47	0,06105
Svanberg.	2,28	0,05614
Wheatstone.	2,33	0,05757
Lenz et Saweljew.	2,34	0,05775
Bosscha.	2,32	0,05726

L'explication probable de cette contradiction est assez facile à apercevoir. La chaleur de combustion mesurée par MM. Favre et Silbermann est celle que dégagent en se combinant l'oxygène et l'hydrogène *ordinaires*. Les gaz qui se séparent l'un de l'autre sous l'influence du courant voltaïque, sont de l'oxygène et de l'hydrogène *actifs*; l'oxygène est de l'ozone, l'hydrogène est de l'hydrogène naissant capable de réduire des sels métalliques sur lesquels il est ordinairement sans action. La chaleur dégagée par la combinaison de ces deux gaz peut être plus grande que la chaleur de combustion de l'hydrogène mesuré au calorimètre. La différence mesure la quantité de chaleur qu'abandonneraient les deux gaz en passant de l'état actif à l'état inactif, ou qu'ils absorberaient dans la transformation inverse.

Ainsi, la mesure directe des forces électromotrices de polarisation conduit, au moins pour le cas de l'hydrogène et de l'oxygène, à une détermination inexacte de la chaleur dégagée par les combinaisons chimiques. On a vu cependant dans le § III que des expériences de M. Joule, qui revenaient au fond à cette mesure, avaient donné pour la chaleur de combustion de l'hydrogène un nombre très-voisin du nombre véritable. Cette contradiction nouvelle n'est pas non plus difficile à expliquer. L'expérience prouve en effet qu'en abandonnant les électrodes et se dégageant à travers le liquide, les deux gaz reprennent à peu près en totalité l'état inactif. Ils doivent donc dégager de la chaleur, et la compensation doit être à peu près complète.

On peut s'expliquer d'ailleurs comment il arrive que la grandeur de la force électromotrice de polarisation varie avec diverses circonstances, et par exemple qu'elle augmente en même temps que la densité du courant. Le passage des gaz de l'état actif à l'état inactif peut s'opérer en partie à la surface des électrodes, en partie au travers du liquide. Le premier phénomène donne lieu à un décroissement de la force électromotrice de polarisation, le

deuxième à un dégagement local de chaleur. Or la modification dans l'état des gaz qui s'opère à la surface des électrodes doit être d'autant plus sensible que le séjour des gaz sur cette surface est plus prolongé; elle doit être plus sensible pour de faibles courants, qui produisent de petites bulles de gaz dont le dégagement s'opère à de longs intervalles, que pour des courants intenses, qui donnent lieu à une ascension incessante de bulles gazeuses et laissent à peine à l'hydrogène et à l'oxygène le temps de s'arrêter sur les électrodes. La polarisation doit donc augmenter avec la densité du courant. Elle ne doit d'ailleurs augmenter que jusqu'à un maximum, qui sera atteint lorsque la totalité des gaz abandonnera à l'état actif la surface des électrodes.

L'influence de la nature des électrodes sur la polarisation, que les nombreuses expériences de MM. Lenz et Saweljew ont si complétement mise en évidence, se comprend d'une manière analogue. On sait en effet combien le contact de certains corps accélère la transformation de l'ozone en oxygène ordinaire; pour l'hydrogène on manque d'expériences directes, mais une influence du même genre est évidemment très-probable. On trouve dans les expériences mêmes de MM. Lenz et Saweljew une remarquable confirmation de cette hypothèse. M. Schœnbein a placé le charbon au premier rang des corps qui par leur contact transforment l'ozone en oxygène ordinaire. Il suit de là qu'en se dégageant à la surface d'une électrode de charbon, l'oxygène doit reprendre à peu près tout entier l'état d'oxygène ordinaire avant de se dégager, et que si l'on possédait une électrode exerçant sur l'hydrogène la même influence, la polarisation serait la mesure exacte de la chaleur de combustion de l'hydrogène. L'expérience ne peut être faite sous cette forme, mais, si l'on fait usage de deux électrodes de charbon plongeant dans l'acide nitrique concentré, le dégagement d'hydrogène étant remplacé par un dégagement d'acide hyponitrique, la polarisation observée doit

être à très peu près la mesure de la chaleur de combinaison de l'acide hyponitrique avec l'oxygène. Les nombres donnés par MM. Lenz et Saweljew vérifient entièrement cette conclusion (1).

§ V. — *Étude de la pile de Becquerel* (acide et alcali).

Nous renvoyons pour toute cette partie au Mémoire original, où l'on trouvera une discussion des expériences de MM. Lenz et Saweljew, intéressante en elle-même, mais qui ne conduit pas à des conclusions suffisamment positives.

§ VI. — *Sur la loi des forces électromotrices.*

Plusieurs physiciens, entre autres MM. Fechner, Poggendorff, Lenz et Saweljew, Van Rees, ont démontré qu'il existe entre les forces électromotrices de diverses combinaisons voltaïques des relations du même genre que la relation connue sous le nom de *loi de Volta*, qui existerait, suivant ce physicien, entre les forces électromotrices développées par le contact de divers métaux. Au point de vue du présent Mémoire, ces relations ne doivent être que la traduction de relations équivalentes, existant entre les équivalents électrothermiques des réactions chimiques qui ont lieu dans les piles.

Cette conséquence de la théorie ne peut se discuter qu'au moyen des expériences où les forces électromotrices ont été mesurées dans des conditions telles, que les réactions chimiques dont elles représentent l'effet calorifique eussent réellement lieu.

Il n'est pas sûr en effet que dans les expériences où l'on

(1) La chaleur de combinaison de l'acide hyponitrique avec l'oxygène n'a pas été mesurée directement, mais on peut la conclure des mesures de certaines forces électromotrices qui sont dues pareillement à MM. Lenz et Saweljew.

mesure la force électromotrice par voie de compensation, et en empêchant toute réaction chimique de se produire, on obtienne réellement la valeur de l'effet calorifique correspondant à une réaction déterminée.

C'est donc presque uniquement dans le Mémoire de MM. Lenz et Saweljew qu'on peut trouver les éléments d'une discussion.

La loi établie par les expériences de ces deux physiciens se formule comme il suit :

« Si on désigne par M, M_1, M_2..., une série de métaux, par L, L_1, L_2,..., une série d'électrolytes, la force électromotrice de la combinaison M_n L_n, L_p M_p, est la différence algébrique des forces électromotrices des combinaisons M_q L_q, L_n M_n et M_q L_q, L_p M_p. »

Il suit de là, par exemple, que si l'on combine un métal et un liquide quelconques successivement avec une lame de cuivre plongée dans du sulfate de cuivre et une lame de platine plongée dans de l'acide nitrique concentré, la différence des forces électromotrices observées devra être constante. Ce sont des vérifications de ce genre que rapportent MM. Lenz et Saweljew.

Au point de vue thermodynamique cette relation est évidente. Soient, par exemple, a l'équivalent électrothermique des réactions qui ont lieu autour de l'électrode positive, b celui de la décomposition du sulfate de cuivre, c celui de la décomposition de l'acide nitrique ; on aura pour équivalents électrothermiques des réactions qui s'opèrent dans les deux éléments qu'on obtient en combinant successivement un métal et un liquide donnés avec du sulfate de cuivre et une lame de cuivre, et avec de l'acide nitrique et une lame de platine,

$$a - b = A$$
$$a - c = B,$$

d'où résulte que $B - A = b - c$, et par conséquent est indé-

pendant de a, conformément aux expériences de MM. Lenz et Saweljew.

Pour le cas où il y a dégagement de gaz à la surface d'une des électrodes, la discussion est moins simple, et nous nous bornerons encore à renvoyer au Mémoire original.

Sur la loi de la chaleur dégagée par les courants dans les électrolytes; par M. Bosscha (1).

M. Bosscha a fait voir, dans le Mémoire précédent, que lorsqu'un courant traverse un électrolyte qui par sa décomposition donne lieu à un dégagement de gaz, la force électromotrice de polarisation est toujours supérieure à l'équivalent électrothermique de la décomposition et que par conséquent la somme des forces électromotrices dans le circuit est inférieure à l'équivalent électrothermique de l'ensemble des réactions chimiques qui y ont lieu. Il a expliqué ce phénomène pour la considération de l'état *actif* particulier où se trouvent les gaz produits par l'électrolyte, et il en a conclu que leur retour presque complet de l'état actif à l'état inactif lorsqu'ils se dégagent, devait être accompagné d'un dégagement local de chaleur. Ainsi, la chaleur totale dégagée par un courant dans un électrolyte est la somme de deux parties : 1° la chaleur dégagée dans toute l'étendue de l'électrolyte, et qui est proportionnelle au carré de l'intensité du courant et à la résistance de l'électrolyte; 2° la chaleur dégagée sur les électrodes mêmes où apparaissent les bulles de gaz, qui est indépendante de la résistance et, entre de certaines limites, proportionnelle à l'intensité du courant.

Les expériences de M. Favre sur les effets calorifiques de l'élément de Smee fournissent la vérification la plus

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CVIII, p. 312; septembre 1859.

satisfaisante de ces conclusions (1). On sait que M. Favre a mesuré à la fois la chaleur dégagée dans l'élément et dans un fil de platine de $0^{mm},265$ de diamètre, ayant successivement 25, 50, 100 et 200 millimètres de longueur, et qu'il a trouvé la somme de ces deux quantités constante pour une quantité donnée d'action chimique effectuée dans l'élément. Il est clair que si chacune de ces deux quantités de chaleur était le produit unique de l'échauffement proportionnel au carré de l'intensité et à la résistance, leur rapport devrait être dans tous les cas le rapport des résistances de l'élément et du fil extérieur. On pourrait donc de chaque expérience individuelle déduire une expression de la résistance de l'élément évaluée en fonction de la résistance de l'unité de longueur du fil de platine, et il ne devrait y avoir entre ces diverses déterminations que des différences de l'ordre des erreurs expérimentales. Le tableau qui suit montre qu'il en est tout autrement.

CHALEUR DÉGAGÉE		RÉSISTANCE	
dans l'élément.	dans le fil extérieur.	du fil extérieur.	de l'élément.
13127	4995	25^{mm}	66^{mm}
11690	6557	50	89
16439	7746	100	135
8992	9030	200	199

Il est donc impossible d'admettre que la chaleur totale dégagée dans l'élément soit proportionnelle à la résistance et au carré de l'intensité.

Supposons au contraire qu'il y ait dans l'élément, outre l'action calorifique propre du courant, une action locale indépendante de la résistance et proportionnelle à l'intensité.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL, p. 293.

La chaleur dégagée par cette action locale pour une quantité donnée d'action chimique sera constante, et si on la retranche de la chaleur totale dégagée dans l'élément, le reste sera proportionnel à l'élément lui-même. On aura donc, en appelant Q et q les quantités totales de chaleur dégagées dans l'élément et dans le fil extérieur, R et r les résistances de ces deux parties du circuit, k l'effet constant de l'action locale,

$$\frac{Q-k}{q}=\frac{R}{r}.$$

La combinaison des quatre équations qu'on obtient en appliquant cette formule aux quatre expériences de M. Favre, donne pour les valeurs les plus probables de R et de k :

$$R = 32,3,$$
$$k = 7589.$$

Si l'on calcule ensuite, au moyen de ces valeurs et des valeurs observées de q, les valeurs de Q pour chaque expérience, on trouve la série suivante, qui diffère peu de la série observée :

Valeurs de Q.		
Calculées.	Observées.	Différences.
13523	13127	+ 396
11788	11690	+ 98
10188	10439	− 251
9048	8992	+ 56

Une autre série d'expériences de M. Favre, où le fil de platine employé avait $0^{mm},175$ de diamètre, n'est pas représentée d'une manière aussi complétement satisfaisante par les formules qui précèdent. Mais cela prouve simplement que l'action calorifique locale qui correspond à une quantité donnée d'action chimique n'est pas indépendante de

l'intensité du courant, ainsi que M. Bosscha l'a expliqué dans le Mémoire sur la théorie mécanique de l'électrolyse.

MM. Marié-Davy et Troost ont entièrement négligé de tenir compte de l'action locale dans leurs recherches sur les forces électromotrices, et ont admis que la force électromotrice était toujours exactement l'équivalent électrothermique de l'ensemble des réactions chimiques. On voit que cette hypothèse est inexacte toutes les fois qu'il y a dégagement de gaz. M. Bosscha donne à cette occasion une discussion des expériences de MM. Marié-Davy et Troost, pour laquelle nous renvoyons à son Mémoire.

RECHERCHES SUR LES AFFINITÉS.

De la formation et de la décomposition des éthers;

Par MM. BERTHELOT et L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

INTRODUCTION.

En chimie organique, on s'est attaché principalement à obtenir des combinaisons nouvelles et à étudier les formules et les réactions de ces combinaisons : chacun sait combien la science s'est enrichie à cet égard par les travaux accumulés de trois générations de chimistes. Mais, tandis que l'on poursuivait l'étude individuelle des corps et les relations de formules et d'équivalents, on a laissé dans l'ombre les autres conditions générales de mécanique chimique qui président à la formation des combinaisons et à leur décomposition, s'en référant sur ce point aux résultats acquis en chimie minérale.

Cependant l'étude de la chimie organique révèle des faits inattendus, presque sans analogues en chimie minérale et du plus haut intérêt dans la théorie des affinités. Il s'agit de l'intervention du temps et du rôle prépondérant rempli par certaines conditions d'équilibre, indépendantes de celles qui sont exprimées par les lois de Berthollet. Nulle part peut-être ces conditions et les effets qu'elles déterminent ne se présentent d'une manière plus frappante que dans les réactions des éthers composés, et spécialement dans leur formation et dans leur décomposition.

Les éthers constituent un type fondamental nouveau, qui caractérise la chimie organique, au même titre que le type salin caractérise la chimie minérale. Les réactions des éthers sont les modèles d'une infinité de phénomènes qui se

retrouvent avec les mêmes traits essentiels, soit dans la chimie de nos laboratoires, soit dans les métamorphoses de la matière constitutive des êtres vivants.

Rappelons en quelques mots les propriétés les plus générales des composés éthérés. Les éthers sont formés par l'union des acides et des alcools; ils peuvent reproduire, en se décomposant, les acides et les alcools. De là le rapprochement si souvent énoncé entre les éthers, formés d'acides et d'alcools, et les sels, formés d'acides et de bases. Les éthers se prêtent d'ailleurs comme les sels, au moins dans certains cas, à des effets de double décomposition, soit entre eux, soit vis-à-vis des sels.

Cependant, si l'on examine avec plus d'attention les phénomènes, on reconnaît tout de suite que les analogies entre les éthers et les sels sont très-superficielles et résident plutôt dans le jeu des formules que dans la marche effective des réactions. Il existe des différences très-profondes qui tracent entre les éthers et les sels une ligne de démarcation parfaitement tranchée.

Pour parler d'abord des propriétés physiques, qui serait tenté de rapprocher l'éther acétique, ce liquide volatil, odorant, presque insoluble dans l'eau, soluble dans les huiles et dans les essences, avec un acétate, quel qu'il fût?

Mais nous voulons insister surtout sur les différences chimiques, sur celles que l'on reconnaît en comparant la formation, la décomposition et les réactions essentielles de ces deux groupes de corps. Ces différences consistent principalement dans la lente progression des réactions éthérées, opposée à l'accomplissement presque instantané des réactions salines, et dans la combinaison toujours incomplète des alcools et des acides mis en présence, opposée à la combinaison totale des acides et des bases, lesquels se saturent, en général, suivant les rapports mêmes de leurs poids équivalents. Ajoutons enfin que le caractère plus ou moins latent et spécial des affinités éthérées tend à soustraire les

phénomènes de combinaison et de décomposition qui les concernent au jeu prévu des conditions d'insolubilité ou de volatilité.

Ces diverses circonstances sont surtout décisives, quand on les observe dans un système parfaitement homogène, tel que celui qui résulte du mélange d'un acide liquide avec un alcool liquide, de l'acide acétique avec l'alcool ordinaire par exemple, et alors qu'aucun produit ne tend à s'éliminer, par volatilité ou par insolubilité, du milieu au sein duquel la réaction s'accomplit.

Dans le cas même où les conditions de séparation préalable ou d'élimination consécutive, par volatilité ou par insolubilité, interviennent, on observe encore des phénomènes analogues aux précédents, quoique plus complexes et modifiés par l'influence de ces conditions particulières. Un alcool volatil, par exemple, ne sera pas, en général, déplacé subitement dans un éther par une base fixe, comme peut l'être une base volatile dans un sel; mais, sous l'influence de la base, l'alcool volatil s'éliminera lentement et d'une manière progressive. De même, les sels insolubles ou volatils qui peuvent se former aux dépens des éthers ne prennent point naissance, au moins immédiatement. Ainsi, par exemple, le chlorure de calcium ne précipite pas tout de suite l'éther oxalique; le chlorure de baryum ne précipite pas immédiatement les éthylsulfates; l'éther chlorhydrique, quoique gazeux à la température ordinaire, ne se forme pas au contact d'un chlorure alcalin et d'un éther fixe, etc.

Dans tous ces cas, les lois de Berthollet, c'est-à-dire les lois des réactions salines, ne manifestent leur influence que d'une manière secondaire, détournée, et souvent complétement dominée par les lois propres aux réactions éthérées.

On peut citer des exemples plus frappants encore de ce renversement dans les phénomènes. La glycérine, insoluble dans l'éther benzoïque, le décompose cependant en partie,

en donnant lieu à des produits solubles les uns dans les autres et dans l'éther primitif. De même une base minérale insoluble peut décomposer un éther insoluble, en donnant naissance à un alcool soluble et à un sel également soluble : ce qui arrive dans la réaction de la chaux ou de l'oxyde de plomb sur les butyrines.

Ici tout se passe à l'inverse des lois de Berthollet, comme si, entre l'affinité d'une base alcaline proprement dite et celle d'un alcool pour un acide, il n'y avait pas de commune mesure, la première ayant sur la seconde une prépondérance presque absolue. Cette dernière remarque est essentielle; car, en voyant les acides retenus aussi opiniâtrément en combinaison par les alcools dans les premiers moments des réactions, on pourrait croire à l'existence d'une affinité plus énergique. Mais loin de là : les affinités mises en jeu dans la combinaison directe des acides et des alcools sont généralement très-faibles; la stabilité absolue des composés éthérés est assez peu prononcée pour que, non-seulement les bases faibles, mais l'eau même suffise à en opérer la décomposition.

Enfin il n'est pas jusqu'à l'influence bien connue d'un acide auxiliaire, d'un acide minéral spécialement, pour activer la combinaison des acides organiques avec les alcools, qui ne donne lieu à des phénomènes nouveaux, imprévus, sans analogues dans la formation des sels.

Les développements qui précèdent suffisent pour montrer l'intérêt qui s'attache à l'étude générale de la formation et de la décomposition des éthers. C'est toute une mécanique chimique nouvelle, plus délicate, plus compliquée à certains égards que celle qui régit les phénomènes ordinaires de la chimie minérale. Elle comprend les affinités individuelles, si souvent masquées en chimie minérale par la prépondérance de certaines conditions physiques. Elle aborde, non-seulement les déterminations relatives à l'état

final, mais aussi l'examen de la série progressive des états qui le précèdent, ordre tout nouveau de considérations : c'est ici la chimie du temps.

Citons quelques-unes de ses applications ; c'est dans leur nombre que se trouvent comprises les réactions des éthers, celles des corps gras neutres, celles des principes sucrés et des corps si nombreux qui s'y rattachent, les changements qui s'opèrent au sein des liqueurs alcooliques ou sucrées, les métamorphoses des huiles, des vins, des infusions, des extraits, bref les effets d'hydratation et de dédoublement si fréquents dans les réactions de nos laboratoires, aussi bien que dans celles qui s'effectuent au sein des végétaux et des animaux : énumérer ces divers phénomènes, c'est dire assez comment cet ordre d'affinités embrasse la chimie organique dans ce qu'elle a de plus intime et de plus caractéristique.

La multitude de problèmes auxquels on est conduit par ces considérations exige, pour être discutée, un nombre immense d'expériences, entreprises sur des corps très-multipliés et dans des directions très-diverses. Nous nous sommes efforcés d'éclaircir quelques-uns de ces problèmes par de patients essais, en nous attachant surtout à l'étude de la combinaison directe. Après trois années de travaux et l'exécution complète de plus de cinq cents expériences numériques, nous croyons devoir exposer les premiers résultats de nos recherches, dans l'espérance de rendre quelque service à la science, en indiquant la direction suivie, les méthodes employées, les séries expérimentées et les principaux faits observés.

Voici dans quel ordre nous procéderons.

La première partie comprendra l'indication des corps que nous avons employés dans nos expériences, celle des moyens à l'aide desquels ils ont été purifiés, la discussion des procédés généraux d'expérimentation et celle des méthodes d'analyse appliquées aux produits obtenus. Un grand

nombre de faits et de procédés nouveaux seront exposés dans cette partie, destinée à servir de contrôle et de garantie aux autres.

Dans la deuxième partie, nous étudierons la formation des éthers et leur décomposition, envisagées d'une manière générale; nous déterminerons méthodiquement le rôle des diverses circonstances, telles que la température, la pression, l'état liquide ou gazeux, l'influence des milieux, celle qui est exercée par la nature individuelle des corps et par les proportions diverses des corps réagissants.

La troisième partie sera consacrée à étudier la limite vers laquelle tendent les combinaisons et les décompositions. Nous commencerons par établir l'existence de cette limite; puis nous discuterons les causes qui peuvent la faire varier, alors que l'on opère toujours sur le même système moléculaire. C'est ici l'un des problèmes de statique chimique les plus généraux et les plus importants par ses applications.

La quatrième partie de notre travail se rattache étroitement à la troisième; elle renferme l'exposé de nombreuses séries d'expériences comparatives, effectuées sur divers alcools, acides et éthers, et destinées à déterminer la limite de la combinaison dans certaines conditions définies, les mêmes pour tous. Le rapprochement des résultats a fait apparaître une loi nouvelle et importante, liée étroitement à la théorie des équivalents.

Ces quatre parties de notre travail sont aujourd'hui terminées; mais elles n'embrassent pas la totalité des questions que nos expériences nous permettent d'aborder, et qui seront traitées dans les parties suivantes, encore en cours d'exécution expérimentale. Telles sont dans l'ordre de nos recherches :

1° L'influence des proportions définies et des proportions multiples sur la vitesse et sur la limite des réactions; cette influence a été étudiée en faisant varier les quantités rela-

tives d'eau, d'acide, d'alcool, d'éther neutre, mises en réaction. C'est une étude à peu près achevée.

2° L'examen spécial des réactions exercées par les acides polybasiques et celui des réactions exercées par les alcools polyatomiques. Ce sujet a déjà été l'objet de beaucoup d'expériences de notre part; mais nous n'avons pu encore l'embrasser d'une manière assez complète pour nous trouver en mesure de publier immédiatement nos résultats, si ce n'est sur certains points qui se rattachent plus spécialement aux autres parties. Nous avons pu établir ainsi quelques termes de comparaison qui nous ont déjà permis de reconnaître chez ces acides et chez ces alcools les affinités générales manifestées par les alcools et par les alcools monoatomiques.

Viennent ensuite les déplacements réciproques des acides et des alcools dans les éthers; les doubles décompositions entre les éthers; le partage d'un alcool entre plusieurs acides, celui d'un acide entre plusieurs alcools qui le sollicitent simultanément; le partage de l'eau ou celui d'une base employée en quantité insuffisante, entre plusieurs éthers; le rôle des acides minéraux et des corps auxiliaires dans l'éthérification; enfin un grand nombre d'autres questions non moins intéressantes dans une étude d'ensemble, mais sur lesquelles nous n'avons encore obtenu que des résultats isolés. Nous poursuivrons aussi loin que nos forces nous le permettront, en publiant les résultats au fur et à mesure qu'ils nous paraîtront former sur chaque question un tout suffisamment complet.

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTHODES.

Nous comprenons sous ce titre :

1° La préparation et le contrôle des matières mises en expérience;

2° La détermination des conditions générales de leur stabilité ;

3° Les procédés d'expérimentation, d'analyse et de calcul.

1. — PRÉPARATION ET CONTROLE DES MATIÈRES MISES EN EXPÉRIENCE.

Notre premier soin au début de ce travail a été de préparer un certain nombre de substances destinées aux expériences, et de vérifier leur pureté avec une attention scrupuleuse. C'est pourquoi nous croyons utile d'exposer sommairement :

1° La liste des principaux corps sur lesquels nous avons opéré ;

2° Les méthodes que nous avons suivies pour les purifier ;

3° Les moyens à l'aide desquels nous en avons contrôlé la pureté.

La description de ces divers résultats et méthodes, en même temps qu'elle permettra de juger du degré de confiance que méritent nos expériences, pourra rendre quelque service aux personnes qui auraient besoin de travailler sur les mêmes substances.

§ I. — Liste des corps employés.

Nous avons employé dans nos expériences les alcools, les acides et les éthers suivants :

1° *Alcools.*

(*a*) Alcools monoatomiques :

Alcools méthylique, ordinaire, amylique, éthalique, tous de la série $C^{2n} H^{2n+2} O^2$;

Alcool mentholique, de la série $C^{2n} H^{2n} O^2$;

Alcool campholique, de la série $C^{2n} H^{2n-2} O^2$;

Alcool benzylique, de la série $C^{2n} H^{2n-6} O^2$;

Alcool cholestérique, de la série $C^{2n} H^{2n-8} O^2$.

L'équivalent de ces alcools varie de 32 à 372.

Leur point d'ébullition, de 66° à 360° et au-dessus.

Ils se présentent, les uns sous l'état liquide, les autres sous l'état solide; ces derniers offrent la diversité physique de propriétés qui résulte des états cristallisé, cireux, résineux, camphré, etc.

(*b*) Alcools polyatomiques :
Glycérine, triatomique;
Mannite et principes sucrés.

2° *Acides.*

(*a*) Acides monobasiques :
Acides formique, acétique, butyrique, valérique, stéarique, de la série $C^{2n}H^{2n}O^4$;
Acide benzoïque, de la série $C^{2n}H^{2n-8}O^4$, etc.
L'équivalent de ces acides varie de 46 à 284.
Leur point d'ébullition, de 100° à 360° et au-dessus.
Leur état est liquide, cristallisé, etc.

(*b*) Acides bibasiques :
Acides sulfurique, oxalique, succinique, tartrique, pyrotartrique, subérique, sébacique, mucique, etc.

(*c*) Acides tribasiques :
Acide citrique.

3° *Éthers.*

Nous avons mis en œuvre les éthers qui résultent de la combinaison réciproque des acides et des alcools précédents.

§ II. — Purification des matériaux.

1° *Alcools.*

Alcool méthylique, $C^2H^4O^2$. — Il est à peu près impossible de purifier complétement l'esprit-de-bois du commerce, tant qu'on se borne à le rectifier par des distillations réité-

rées. Pour réussir, il est nécessaire d'extraire cet alcool d'un composé défini. L'alcool méthylique que nous avons employé dans nos expériences a été préparé en traitant par un alcali l'éther méthyloxalique cristallisé, et en rectifiant à plusieurs reprises le produit sur la chaux vive.

Alcool éthylique ou ordinaire, $C^4 H^6 O^2$.— L'alcool du commerce est traité d'abord par la chaux vive, puis mis en contact avec un excès de baryte anhydre. Lorsque toute l'eau dissoute par l'alcool a été absorbée par la baryte, le liquide prend une teinte jaune, qui est le signe constant de la dissolution d'une certaine quantité de baryte : la moindre trace d'eau suffit pour empêcher cette dissolution.

On décante alors, puis on distille au bain-marie la partie liquide; on recueille le produit dans des vases parfaitement secs, et l'on obtient de l'alcool rigoureusement anhydre. Pour plus de sûreté, il est bon de le conserver dans des tubes scellés et presque pleins, précaution que nous avons appliquée également à plusieurs des corps suivants.

Alcool amylique, $C^{10} H^{12} O^2$. — L'huile de pommes de terre, bien lavée au préalable, a été soumise à la distillation fractionnée et l'on a mis à part les produits bouillant vers 131°. On a fait dissoudre dans ces produits une certaine quantité de potasse caustique et on les a chauffés au bain-marie pendant plusieurs heures, en faisant refluer dans le ballon les vapeurs condensées : cette opération avait pour but de détruire les éthers que pouvait renfermer l'huile de pommes de terre. Le liquide, distillé de nouveau, a été déshydraté sur la chaux vive, puis distillé encore une fois.

Alcool éthalique (éthal), $C^{32} H^{34} O^2$.— Voici le meilleur procédé de préparation que nous connaissions : 1000 grammes de blanc de baleine ont été saponifiés par 200 grammes de potasse caustique dissoute dans 500 grammes d'alcool. Le mélange, porté à la température de 60 à 80°,

forme un liquide transparent et homogène. Nous l'avons chauffé pendant quarante-huit heures (1) au bain-marie, dans un matras muni d'un serpentin qui condensait et faisait refluer les vapeurs d'alcool dans l'appareil.

On a ainsi obtenu un mélange de savon de potasse et d'éthal, susceptible de se dissoudre à chaud dans l'alcool. La solution alcoolique bouillante a été versée dans une solution aqueuse tiède de chlorure de calcium, afin de changer le sel potassique en sel calcaire.

On a recueilli sur une toile le précipité (mélange de savon calcaire et d'éthal); il a été lavé à l'eau, desséché à une chaleur de 40 à 50°, puis traité par l'alcool bouillant dans un appareil d'épuisement : l'alcool dissout l'éthal et laisse le sel calcaire.

On a évaporé ensuite l'alcool jusqu'à séparation de la plus grande partie de l'éthal, sous la forme d'une couche huileuse, qui n'a pas tardé à se solidifier pendant le refroidissement. Puis on a fait bouillir l'éthal avec de l'eau renouvelée à plusieurs reprises, pour éliminer le reste de l'alcool.

Cela fait, l'éthal a été redissous dans l'éther chaud (2). Comme il était très-légèrement jaunâtre, on a fait digérer la solution éthérée tiède avec du noir animal : par refroidissement une grande partie de l'éthal s'est séparée en cristaux d'une parfaite blancheur ; on l'a isolée. Puis on a distillé l'eau mère éthérée, ce qui a fourni une nouvelle proportion d'éthal.

L'éthal a été ensuite refondu deux fois sur de l'eau distillée bouillante et renouvelée à plusieurs reprises par décantation : le tout était abandonné chaque fois à un refroidissement lent. Enfin, on a essuyé l'éthal solidifié avec du papier joseph ; on a gratté légèrement la surface inférieure

---

(1) Ce temps est probablement trop long.

(2) Nous avons vérifié en passant que cette solution ne possède pas de pouvoir rotatoire.

du gâteau pour enlever quelques traces de poussières insolubles et l'on a introduit l'éthal dans un flacon à large goulot qui a été placé, tout ouvert, sous une cloche, à côté de l'acide sulfurique. Au bout de quelques semaines, l'éthal s'est trouvé parfaitement desséché.

En suivant la marche qui vient d'être décrite, on obtient un produit très-blanc et très-pur.

Alcool mentholique, $C^{20}H^{20}O^2$.— On purifie le camphre de menthe du Japon par sublimation, ou par dissolution dans l'éther.

Alcool campholique, $C^{20}H^{18}O^2$.— Nous avons employé tantôt le camphre de Bornéo naturel, tantôt le camphol artificiel, extrait de sa combinaison stéarique, suivant le procédé découvert par l'un de nous (1).

Alcool benzylique, $C^{14}H^8O^2$.— Ce produit nous a été remis par M. Cannizzaro. Peut-être renfermait-il quelques traces d'aldéhyde, produit sans doute sous l'influence de l'air.

Alcool cholestérique (cholestérine), $C^{52}H^{44}O^2$. — Les calculs biliaires pulvérisés ont été traités d'abord par une solution bouillante de carbonate de soude; puis la cholestérine a été extraite par l'alcool et purifiée par voie de cristallisation. Cet alcool est l'un des mieux définis, en raison de sa cristallisation; mais il faut se rappeler qu'il renferme 2 équivalents d'eau de cristallisation et qu'il commence à les perdre dès la température ordinaire. Pour l'obtenir avec une composition définie, il est nécessaire de le sécher à 110°.

Glycérine, $C^6H^8O^6$. — On trouve actuellement dans le commerce un produit très-pur, connu sous le nom de gly-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 78; 1859.

cérine Price. Il nous a suffi de chauffer cette glycérine à la température de 160° pour l'obtenir tout à fait déshydratée et incolore.

2° *Acides.*

Acide acétique, $C^4H^4O^4$. — L'acide cristallisable du commerce a été soumis à deux ou trois congélations successives, après chacune desquelles on a liquéfié et rejeté un tiers environ du produit. Les cristaux obtenus comme dernier résidu ont paru complétement privés d'eau. Nous donnons plus loin une méthode de contrôle destinée à vérifier la pureté de l'acide acétique et celle des autres acides.

Acide butyrique, $C^8H^8O^4$. — L'acide butyrique dont nous avons fait usage nous a été remis par M. Gélis. L'acide brut entrait en dissolution dès 150°. On l'a soumis à la distillation fractionnée et l'on a employé les produits bouillant vers 163°. (*Voir* plus loin le contrôle alcalimétrique, p. 402.)

Acides valérique, benzoïque, succinique, tartrique, citrique. — Tous ces acides peuvent être obtenus dans le commerce à l'état de pureté presque complète. Ils sont d'ailleurs cristallisés, à l'exception du premier. Il faut chasser l'eau de cristallisation de l'acide citrique. (*Voir* plus loin le contrôle alcalimétrique de ces acides.)

Acides pyrotartrique et sébacique. — Deux échantillons très-purs et bien cristallisés de ces acides nous ont été remis par M. Pelouze.

Acide stéarique. — On a fait cristalliser dans l'alcool le bistéarate de potasse, jusqu'à ce que le point de fusion de l'acide qu'il contenait fût établi à la température de 70°.

3° *Éthers.*

Éthers éthylacétique, méthylacétique, éthylbutyrique, éthylvalérique. — Ces éthers, les premiers surtout, sont presque toujours mélangés d'une assez notable proportion d'alcool libre. Pour les purifier, on les agite pendant quelques instants avec une solution alcaline étendue, puis on les décante; et on les rectifie; ensuite on les agite de nouveau à plusieurs reprises avec une dissolution saturée de sel marin, dans laquelle ces éthers sont peu ou point solubles. L'opération doit être répétée une dizaine de fois au moins.

On les dessèche alors par un contact prolongé avec du carbonate de potasse, anhydre et pulvérulent, ou mieux encore avec du sulfate de cuivre déshydraté par calcination. Le chlorure de calcium ne saurait être employé au même usage, attendu qu'il se dissout dans ces éthers et occasionne des soubresauts violents, lors des distillations.

On termine par une distillation à point fixe. On vérifie la neutralité des éthers au moyen d'une solution alcoolique de tournesol. Enfin on contrôle leur pureté par la méthode des saponifications. (*Voir* plus loin, p. 404.)

Éther éthylbenzoïque. — Cet éther s'obtient très-aisément à l'état de pureté complète. Il suffit de l'agiter avec une dissolution de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'il ne rougisse plus le tournesol dissous dans l'alcool; on le dépouille ainsi de l'acide qu'il retient mélangé; puis on le lave avec un peu d'eau pure, pour enlever l'alcool qui a pu rester en excès. On dessèche facilement l'éther benzoïque à l'aide de quelques fragments de chlorure de calcium fondu et on termine en le rectifiant à point fixe.

Éther éthylformique. — Ce produit a été préparé en fabrique et rectifié à point fixe. Il est à peu près impossible

de l'obtenir absolument pur et neutre; car, de tous les éthers employés par nous, c'est celui qui se décompose le plus rapidement au contact de l'eau.

Éther éthylsuccinique. — Cet éther peut s'obtenir très-pur par un procédé analogue à celui qu'on suit pour l'éther benzoïque.

Éthers amyliques. — La méthode des distillations fractionnées est insuffisante pour purifier d'une manière complète la plupart des éthers dérivés de l'alcool amylique. En effet, ceux de ces éthers que nous avons expérimentés renferment toujours une certaine proportion d'alcool amylique libre, dont le point d'ébullition est assez rapproché du leur.

Pour enlever cet alcool, nous avons employé l'acide acétique étendu de son poids d'eau. L'acide acétique, ainsi dilué, jouit de la propriété de dissoudre l'alcool amylique en toutes proportions; tandis qu'il ne dissout presque pas l'éther neutre. On réitère plusieurs fois ce traitement, en agitant vivement le mélange, et l'on débarrasse ensuite l'éther neutre de l'acide acétique qu'il retient, au moyen d'une dissolution de carbonate de soude. Après l'avoir lavé à l'eau pure, on le dessèche au moyen du sulfate de cuivre déshydraté réduit en poudre fine; puis on rectifie à point fixe.

Telles sont les principales observations que nous croyons utile de rappeler, en ce qui touche la préparation des corps que nous avons employés. Les autres substances, qui ne sont l'objet d'aucune remarque spéciale, ont été obtenues par les méthodes ordinaires.

§ III. — Analyse et contrôle des matériaux.

Le soin que nous avons apporté dans le choix des matériaux de nos expériences ne pouvait nous dispenser de les soumettre à un contrôle analytique, dont la garantie ne

nous laissât aucun doute sur l'efficacité des procédés de purification que nous avions mis en usage.

1° *Alcools.*

A l'égard des alcools, nous possédons les contrôles suivants :

(*a*) L'analyse élémentaire par voie de combustion, procédé commun à tous ;

(*b*) L'examen du point de fusion, de la cristallisation et de l'homogénéité, pour ceux qui sont solides ;

(*c*) Enfin la constatation précise du point d'ébullition, toutes les fois que l'alcool est volatil.

D'ailleurs les alcools s'obtiennent pour la plupart à l'état de pureté, par l'emploi de méthodes fort régulières et dont l'application, dans les conditions que nous avons exposées plus haut, ne présente aucune difficulté sérieuse. Il n'en est pas de même de certains acides, et surtout d'un grand nombre d'éthers composés, qu'on obtient fréquemment mélangés de substances étrangères, et qu'il n'est pas facile de débarrasser de toute impureté.

2° *Essai des acides organiques.*

Après avoir préparé et purifié les acides organiques par les méthodes connues, il est essentiel de vérifier si l'on a bien atteint le résultat cherché. L'analyse élémentaire peut servir de contrôle à cet égard ; mais il est une autre épreuve, tout aussi certaine, et même plus sensible dans la plupart des cas : nous voulons parler de la détermination de l'équivalent. Elle était d'autant plus importante dans nos recherches, que la plupart des résultats sont fondés sur des rapports d'équivalents.

Parmi les méthodes connues que l'on peut employer, l'une des plus exactes et des plus précises consiste dans

le dosage alcalimétrique; ce dosage met immédiatement en évidence la présence des impuretés, alors même que leur proportion est très-faible : il accuse, par exemple, la présence de quelques centièmes d'eau, avec plus de sensibilité que l'analyse centésimale. Or la présence de l'eau était particulièrement nuisible dans nos expériences. Voici les détails du procédé, tel que nous l'employons.

La plupart des acides solubles dans l'eau se titrent fort aisément au moyen d'une dissolution normale d'eau de baryte. La solution de baryte présente de grands avantages sur la solution de potasse, en ce qui touche le dosage des acides organiques. En effet, la potasse laisse presque toujours quelque incertitude, en raison de la présence à peu près inévitable du carbonate de potasse, et à cause de l'alcalinité plus ou moins prononcée de la plupart des sels qui résultent de son action sur les acides, tels que l'acétate de potasse et analogues, etc. Avec la baryte, au contraire, on obtient des sels dont la réaction alcaline est beaucoup plus faible que celle des sels de potasse; aussi le terme du dosage, accusé par le virement de couleur de la teinture de tournesol, est-il d'une netteté presque toujours suffisante. Il est facile d'ailleurs, dans les cas qui paraissent un peu douteux, comme il arrive parfois avec les acides valérique ou butyrique, d'apprécier le terme de la saturation, en comparant la teinte de l'essai à celle d'une liqueur alcaline employée comme témoin et colorée franchement en bleu par la même quantité de tournesol. On doit pousser la saturation, jusqu'à l'identité de teinte. Enfin la solution de baryte se prête mieux que les autres liqueurs alcalines aux contre-épreuves ultérieures, parce que sa pureté est généralement plus grande, et parce que la baryte est facile à éliminer plus tard, s'il est nécessaire.

On pourra juger du degré d'exactitude de notre méthode par le tableau suivant, qui présente les résultats d'une série de dosages comparatifs effectués au moyen d'une

liqueur de baryte. Cette liqueur avait été titrée préalablement, en déterminant le poids du sulfate de baryte qu'elle pouvait fournir sous un volume donné. Les nombres, placés dans la première colonne, en regard des noms des acides soumis à cet examen, indiquent les poids respectifs de ces acides qui ont été employés pour saturer un même volume d'eau de baryte. Ceux de la seconde colonne indiquent les poids équivalents de ces mêmes acides, calculés en proportion du poids de sulfate de baryte fourni par ce même volume de liqueur alcaline.

TABLEAU I. — *Équivalents des acides.*

NOMS DES ACIDES.	ÉQUIVALENTS D'APRÈS		DIFFÉRENCE.
	l'expérience.	le calcul.	
Acide oxalique, bibasique........	45,5 (1)	45 (½ éq.)	+0,5
» succinique, bibasique......	59,3	59 (½ éq.)	+0,3
» acétique, monobasique.....	60,3	60 (1 éq.)	+0,3
» citrique (déshydraté), tribasique..................	65,0 (2)	64 (⅓ éq.)	+1,0
» pyrotartrique, bibasique....	66,6	66 (½ éq.)	+0,6
» citrique (à 2 équival. d'eau), tribasique...............	70,1	70 (⅓ éq.)	+0,1
» tartrique, bibasique........	75,7	75 (½ éq.)	+0,7
» butyrique, monobasique....	86,4 (3)	88 (1 éq.)	—1,6
» sébacique, bibasique.......	102,0	101 (½ éq.)	+1,0
» valérique, monobasique....	100,6 (4)	102 (1 éq.)	—1,4
» benzoïque, monobasique....	122,1	122 (1 éq.)	+0,1
Sulfate de baryte..................	116,5	116,5 (1 éq.)	0

(1) Cet acide retenait probablement un peu d'eau de cristallisation.
(2) Même remarque.
(3) Le butyrate de baryte possède une légère réaction alcaline.
(4) Même observation.

On voit dans quelles limites le procédé que nous avons employé permet de contrôler la composition et la pureté

des divers acides par la vérification de leur équivalent chimique. L'exactitude des résultats obtenus avec les acides polybasiques, tels que les acides tartrique, citrique, etc., mérite une attention particulière.

Enfin il nous reste à présenter quelques explications au sujet du nombre par lequel nous avons représenté l'équivalent observé de l'acide acétique, dans le tableau qui précède. En se reportant à la réaction franchement alcaline de certains acétates, on sera peut-être surpris de voir que le nombre observé diffère si peu de l'équivalent théorique (la différence est égale à 0,3). Mais il ne faut pas oublier que l'acétate de baryte manifeste une réaction alcaline bien moins prononcée que les acétates de soude et de potasse; nous rappellerons de plus que notre dosage a été effectué sur un acide dépouillé par plusieurs congélations successives de toute son eau hygroscopique.

Un exemple démontrera plus complétement encore l'utilité de ces précautions, dont l'application a eu pour résultat de ramener l'équivalent de l'acide acétique à son expression la plus précise possible. Nous avons titré par l'eau de baryte trois échantillons d'acide acétique choisis dans l'ordre suivant :

1° Acide cristallisable du commerce se congelant au voisinage de 0°;

2° Acide concentré par une première congélation et par la séparation de la partie la plus fusible;

3° Acide soumis à trois congélations successives, fractionné par le même procédé.

Le dosage acidimétrique a permis de calculer les équivalents respectifs de ces trois échantillons :

1er échantillon..........	61,0
2e échantillon..........	60,6
3e échantillon..........	60,3

Ces détails prennent de l'importance en raison du

grand nombre d'expériences dans lesquelles nous avons fait figurer l'acide acétique et les éthers qui en dérivent.

3° *Essai des éthers.*

L'emploi des liqueurs titrées nous a également servi à contrôler la composition des éthers sur lesquels nous opérions. Les éthers employés ne pouvaient pas renfermer la moindre trace d'acide libre, d'après les procédés de préparation ; en effet ils avaient été lavés avec des solutions alcalines et on avait vérifié leur neutralité au moyen d'une solution alcoolique de tournesol. Mais on aurait pu soupçonner la présence d'une certaine proportion d'alcool, dont la recherche qualitative au sein d'un éther est presque impossible, si l'alcool est peu abondant; cependant la présence de l'alcool aurait pu troubler complétement le sens général des phénomènes que nous avons étudiés. Dès lors il était indispensable de faire usage d'une méthode d'analyse quantitative, capable de déterminer avec précision la proportion relative de l'acide qui a servi à constituer l'éther, et par suite la composition vraie de cet éther lui-même. La marche que nous avons suivie étant fondée sur le même principe pour tous les éthers, il nous suffira de décrire une fois pour toutes l'une de ces analyses. Dans tous les cas d'ailleurs, la marche est la même que celle qui a été employée tant de fois par l'un de nous dans l'étude des corps gras neutres et des composés formés par la mannite et les autres principes sucrés. Voici des détails :

Analyse de l'éther éthylbenzoïque. — Un poids connu d'éther éthylbenzoïque a été introduit dans un petit matras, avec un volume également connu d'eau de baryte, titrée préalablement. Le col du matras a été ensuite étiré, puis scellé à la lampe.

Le matras a été chauffé pendant vingt-quatre heures au bain-marie. Après quoi on l'a ouvert et l'on a constaté que

l'éther benzoïque avait complétement disparu : non-seulement on n'apercevait plus la moindre trace de matière huileuse, mais l'odeur de l'éther n'existait plus. A ce moment, d'ailleurs, le contenu du matras présentait encore une forte réaction alcaline.

L'excès de baryte a été saturé exactement par un mélange titré d'acide sulfurique et d'eau, et l'on a mesuré le volume de cet acide qui a dû être employé pour ramener au rouge la teinture bleue du tournesol. Le volume correspondant à l'acide sulfurique employé a fourni, par un calcul direct, le poids de l'acide benzoïque régénéré par l'éther, et par suite le poids de cet éther. Voici les nombres :

Titre de l'eau de baryte : 100^{cc} renfermant.....	1^{gr},430 BaO
Volume total de l'eau de baryte introduite dans le matras..............................	62^{cc},2
Volume correspondant à la baryte libre, à la fin de l'expérience, c'est-à-dire à l'acide sulfurique ajouté..................................	23^{cc},2
Volume neutralisé pendant l'expérience, c'est-à-dire correspondant à l'acide benzoïque régénéré	39^{cc},0
Poids de l'éther benzoïque calculé d'après ces données................................	1,093
Poids de l'éther benzoïque employé réellement..	1,090

2. CONDITIONS DE STABILITÉ DES CORPS MIS EN EXPÉRIENCE.

Ces conditions sont relatives à la température et aux réactions secondaires qui peuvent se manifester entre les corps mis en expérience.

§ I. — **Température.**

Le plus grand nombre de nos expériences ayant été effectué avec le concours d'une température élevée, il devenait essentiel de préciser les limites extrêmes, au delà desquelles les substances mises en œuvre se détruisent sponta-

nément. Une courte énumération, déduite des observations directes que nous avons faites sur cette question, suffira pour fixer les idées.

1° *Alcools.*

(*a*) En premier lieu, tous les alcools monoatomiques que nous avons employés résistent sans altération à une température de 260° à 280°, température que nous n'avons pas dépassée dans nos expériences. Une stabilité aussi complète, jusque vers 260° à 280°, appartient même à l'éthal et à la cholestérine.

(*b*) La glycérine supporte également en vase clos une température de 260°; chauffée à l'air libre, elle subit un commencement de déshydratation, à partir de 200°.

Les autres principes sucrés sont moins stables : la mannite se déshydrate, même en vase clos, à partir de 180°; la glucose commence à se détruire, dès qu'on dépasse notablement 100 à 120°.

2° *Acides.*

(*a*) Les acides organiques monobasiques que nous avons mis en œuvre, y compris l'acide stéarique et les acides gras, résistent parfaitement à une température de 260° à 280°. Pour plus de certitude, nous avons vérifié dans certains cas la conservation de l'acide par des essais alcalimétriques.

Ainsi, par exemple, $1^{gr},218$ d'acide benzoïque ont été chauffés à 180°, pendant quarante-six heures, avec le tiers de leur poids d'eau. Au bout de ce temps, l'essai alcalimétrique a indiqué $1^{gr},215$. Les deux nombres se confondent, dans la limite d'erreur des expériences.

Parmi les acides monobasiques, il en est un cependant qui fait exception : c'est l'acide formique; ce corps commençant à se séparer en oxyde de carbone et en eau aux environs de 200°.

(*b*) Venons aux acides polybasiques : leur stabilité est plus limitée.

A la vérité, les acides sébacique et pyrotartrique ne se détruisent pas encore aux environs de 200°.

Mais l'acide succinique sec, chauffé pendant vingt-quatre heures à 200° dans un tube scellé, a subi une légère altération, manifestée par le dégagement d'une certaine quantité de gaz et par le dépôt de quelques flocons bruns; ces flocons sont devenus surtout visibles, lorsqu'on a dissous dans l'eau le contenu du tube. Le titre acide avait diminué de 7 centièmes environ. Le même acide succinique, additionné d'eau dans la proportion de 15 pour 100 de son poids (2 équivalents environ), est resté intact, après avoir été chauffé en vases clos à 210° pendant vingt-huit heures. Cette expérience établit un fait qu'il est important de signaler dans les conditions de nos recherches, à savoir, que la présence de l'eau augmente la stabilité de certaines substances. Pour contrôler numériquement cette stabilité, nous avons chauffé 0,492 d'acide succinique avec un peu plus de la moitié de son poids d'eau à 180° pendant quarante-six heures. L'essai alcalimétrique a indiqué ensuite exactement le même poids : 0,492.

L'acide tartrique sec se détruit vers 180°. Dissous dans le double de son poids d'eau et chauffé en vase clos pendant cinq heures à la même température, il éprouve une légère décomposition, semblable à celle qui a été observée pour l'acide succinique sec. Nous avons trouvé que le titre acide avait diminué par là de 3 centièmes environ. On doit donc éviter de porter l'acide tartrique à une température supérieure à 150° ou 160°.

L'acide citrique et l'acide mucique présentent une stabilité moindre encore; on doit éviter de les chauffer au-dessus de 130° ou 140°.

Il reste enfin à mentionner l'instabilité si prononcée de l'acide oxalique, lequel ne supporte même pas une température prolongée de 100°, sans se dédoubler en produits gazeux. La présence de l'eau ou de l'alcool n'entrave pas d'une ma-

nière absolue ce dédoublement, bien qu'elle l'atténue en partie. Ainsi, par exemple, l'acide chauffé avec son poids d'alcool à 100° pendant soixante heures, fournit des produits gazeux. L'éther méthyloxalique, chauffé avec le tiers de son poids d'eau, dans les mêmes conditions, en fournit également. Ces circonstances contribuent à restreindre considérablement les applications de l'acide oxalique et de ses éthers dans le sujet qui nous occupe.

3° *Éthers.*

La stabilité des éthers peut être considérée d'une manière générale comme égale approximativement à celle de l'alcool et de l'acide dont ils dérivent; elle est même souvent supérieure.

§ II. — **Réactions secondaires.**

Indépendamment des questions de température, nous avons eu à tenir compte des réactions secondaires qui pouvaient s'exercer entre les corps mis en expérience. Ces réactions concernent l'influence des acides minéraux, celle des actions de contact, celle de l'air des appareils, celle enfin du verre de ces mêmes appareils.

1° *Acides minéraux.*

Nous avons dû exclure dans cette première série de recherches la plupart des acides minéraux.

(*a*) L'acide nitrique, par exemple, oxyde l'alcool avec production d'aldéhyde, d'acides acétique, oxalique, glycollique, d'éthers nitreux, acétique, etc. : il est évidemment impossible de rechercher aucune relation simple, propre à caractériser la formation de l'éther nitrique, au milieu d'une telle complication.

(*b*) L'acide sulfurique détermine, dès la température de 100° et même au-dessous, la formation de l'éther hydrique.

Le phénomène est déjà très-marqué au bout de quatre heures; si l'on prolonge l'action pendant dix heures, la liqueur commence à se colorer, ce qui accuse une nouvelle complication. Il suffit d'ajouter à un mélange de 1 équivalent d'éther benzoïque et de 4 équivalents d'eau, 0,25 et même 0,12 d'équivalent d'acide sulfurique pour voir apparaître des produits ulmiques, lorsqu'on chauffe un tel mélange à 200° pendant trente heures.

(*c*) L'acide chlorhydrique donne également lieu à une formation d'éther hydrique, étrangère à la combinaison directe de l'acide avec l'alcool, et dont nous n'avons pas cru devoir aborder encore la discussion.

En raison des remarques précédentes, les acides minéraux et surtout les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, etc., ne peuvent figurer qu'à titre fort restreint dans nos premières séries d'expériences.

2° *Actions de contact.*

Nous avons également écarté, au moins dans les premières parties de notre travail, les perturbations dues à ce genre spécial de phénomènes que l'on désigne sous le nom d'*actions de contact;* on sait que ces phénomènes peuvent être déterminés par la présence de divers corps, tels que les chlorures, bromures, iodures, sulfates terreux ou métalliques, les acides minéraux employés en très-petite quantité, etc. Nous nous réservons d'y revenir ailleurs.

3° *Influence de l'air.*

Il est encore nécessaire de discuter l'altération possible des substances mises en expérience par l'oxygène de l'air contenu dans les vases. Mais il suffira de dire à cet égard que le volume des tubes employés dans la presque totalité des expériences, a été rarement supérieur à 20 ou 30 centimètres cubes; dès lors il n'est possible d'y introduire, même

dans les conditions les plus défavorables, que quelques milligrammes d'oxygène, c'est-à-dire une proportion négligeable et insignifiante par rapport au poids de nos mélanges. Quant aux expériences qui ont nécessité l'emploi de vases clos d'une capacité plus considérable, il nous a été facile d'éliminer complétement l'intervention de l'air, au moyen de l'artifice suivant : les substances que nous voulions faire réagir étaient renfermées dans de petites ampoules de verre dont la pointe effilée était ensuite scellée à la lampe. Après avoir introduit les ampoules dans le matras où la réaction devait s'opérer, on étranglait le col de ce matras et on le mettait en communication avec le récipient d'une machine pneumatique; on faisait le vide, et l'on fermait le col, en achevant de l'étirer à la lampe. Il suffisait alors de briser la pointe des ampoules, en les choquant contre les parois du matras, pour opérer le mélange de leurs contenus : on chauffait ensuite à la manière ordinaire.

4° *Influence du verre.*

L'emploi des vases de verre donne lieu à une objection qu'il importe d'éclaircir, celle qui résulte de l'attaque possible du verre par les substances employées. Cette attaque tend à amener une saturation partielle des acides par les alcalis du verre. Remarquons cependant que le verre vert, employé par nous, est moins altérable que le verre blanc. Pour nous rendre compte des effets que cette cause perturbatrice pouvait entraîner, dans les circonstances au sein desquelles nous opérions, nous avons chauffé à 180° pendant quarante-six heures :

1° $0^{gr},492$ d'acide succinique, mêlés à $0^{gr},300$ d'eau;

2° $1^{gr},218$ d'acide benzoïque, mêlés avec $0^{g},360$ d'eau;

3° $0^{gr},486$ d'acide acétique cristallisable du commerce, mêlés avec $0^{gr},300$ d'eau.

Au bout de ce temps les essais alcalimétriques ont indiqué qu'il restait à l'état de liberté :

1° $0^{gr},492$ acide succinique ;
2° $1^{gr},215$ acide benzoïque ;
3° $0^{gr},479$ acide acétique.

Les deux premiers nombres sont : l'un identique avec le poids originaire, l'autre presque identique et compris dans les limites d'erreur des expériences. Le troisième ne s'en écarte pas davantage en réalité, malgré la petite différence apparente qu'il présente. En effet 0,486 représente une pesée faite avec l'acide du commerce. Or celui-ci renferme 1 à $1\frac{1}{2}$ pour 100 d'eau hygroscopique (*voir* plus haut p. 403) ; en tenant compte de cette circonstance, les deux nombres deviennent à peu près identiques.

Pour nous former une idée plus précise encore de l'action possible du verre dans des conditions exactement identiques avec celles de nos expériences, nous avons cherché à l'exagérer. Dans ce but nous avons préparé deux mélanges identiques d'acide acétique et d'alcool à équivalents égaux. L'un de ces mélanges a été disposé dans un tube à la façon ordinaire ; l'autre mélange, dans un tube pareil rempli de verre pilé : ce verre provenait d'un échantillon semblable. Les deux tubes ont été chauffés simultanément à 170° pendant quarante-deux heures. Au bout de ce temps on a dosé l'acide libre.

Dans le premier tube il s'élevait aux 33 centièmes de sa proportion primitive.

Dans le deuxième tube, il s'élevait aux 32 centièmes.

Ainsi l'influence du verre pilé s'était bornée à déterminer la saturation de 1 centième environ de l'acide primitif. Or, dans ces conditions, l'action de l'acide sur le verre était singulièrement exagérée, en raison de la surface plus considérable du verre, et surtout en raison de l'altérabilité plus

grande des surfaces du verre pilé (1); on sait que la cohésion de ce dernier n'est pas la même que celle des surfaces ordinaires du verre.

En résumé, d'après ces faits, l'altération du verre, dans les conditions où nous avons opéré, doit être regardée comme négligeable.

3. DES PROCÉDÉS D'EXPÉRIMENTATION.

Les expériences consistent en général à introduire les substances que l'on fait réagir dans des vases scellés, à les chauffer à une température déterminée pendant un temps plus ou moins long, à analyser les produits, enfin à calculer les résultats de l'analyse. Quelques explications sur chacun de ces points ne seront pas superflues.

§ I. — Vases clos.

Ce sont des tubes de verre ou des matras scellés à la lampe. La capacité intérieure des vases a varié depuis quelques centimètres cubes jusqu'à 1 litre et plus. Dans le plus grand nombre de ces essais nous avons fait usage de tubes jaugeant 15 à 25 centimètres cubes.

Les substances que nous y introduisions étaient ordinairement pesées dans le tube même; leur poids s'élevait à 1 ou plusieurs grammes. Nous avons toujours apporté le plus grand soin à l'exactitude de cette opération, parfois assez délicate quand il s'agit de corps très-volatils ou hygrométriques. Dans ces cas, d'ailleurs exceptionnels, nous avons eu recours aux précautions ordinaires, qui consistent essentiellement à ne peser que des matières renfermées dans des vases parfaitement clos.

En général, nous avons composé nos divers mélanges en observant des rapports simples d'équivalents entre les poids

---

(1) *Voir* PELOUZE, *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 117; 1856.

des substances qui les formaient. Il est à peine besoin d'ajouter qu'on ne doit voir dans cette manière de composer nos mélanges aucune idée préconçue sur l'influence des lois de nombres dans les actions étudiées; nous n'avons eu d'autre objet en l'adoptant que de rendre les résultats de nos analyses plus aisément comparables entre eux.

§ II. — Appareils de chauffe.

Dans les expériences que nous avons réalisées à 100°, nous avons fait usage d'un bain-marie, dont le couvercle était muni d'un tube communiquant lui-même avec un serpentin refroidi. Les vapeurs de l'eau bouillante étaient ainsi condensées et refluaient continuellement dans l'appareil. En employant la flamme du gaz comme combustible, il nous a été possible de faire fonctionner cet appareil jour et nuit d'une manière continue, et de prolonger nos expériences pendant une durée en quelque sorte illimitée.

Les températures supérieures à 100° ont été obtenues au moyen du bain d'huile, à l'aide des appareils déjà décrits avec détail par l'un de nous (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXIII, p. 351; 1853) et dont l'usage commence à se répandre dans les laboratoires français et étrangers. Le gaz d'éclairage nous a également servi de combustible. Pour remédier aux variations de température qui résultent des variations de pression du gaz, nous avons essayé les principaux appareils proposés à cette fin en France et en Allemagne, mais sans y trouver les avantages que nous espérions. C'est pourquoi nous avons fini par nous borner à diriger la marche de notre bain d'huile, au moyen du thermomètre et d'un petit manomètre à eau; l'inspection de ce dernier suffit pour accuser les moindres variations dans la pression du gaz employé comme combustible.

§ III. — Analyse des produits.

En général les expériences consistent :

(*a*) Soit à faire agir sur un alcool pur un acide pur, les proportions de l'alcool et de l'acide étant déterminées par des pesées précises;

(*b*) Soit à ajouter un poids connu d'eau aux systèmes précédents;

(*c*) Soit à faire agir sur un éther neutre de l'eau en proportion également pesée;

(*d*) Soit à ajouter des poids connus d'acide ou d'alcool aux systèmes formés d'éther et d'eau.

Dans tous les cas de ce genre le produit final se compose de quatre corps, savoir :

1° L'éther neutre; 2° l'alcool libre; 3° l'acide libre; 4° l'eau.

Mais ces quatre corps sont dans des proportions telles, qu'il suffit de déterminer exactement le poids d'un seul d'entre eux, à un moment quelconque des expériences, pour en déduire tous les autres, pourvu que l'on connaisse les poids des matières primitivement mélangées. En effet, pour chaque équivalent d'éther formé, il disparaît 1 équivalent d'alcool, 1 équivalent d'acide, et il se forme 2 équivalents d'eau, sans autre changement.

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Ether acétique.}} + \underbrace{2HO.}_{\text{Eau.}}$$

Pour chaque équivalent d'éther décomposé, réciproquement, il se forme 1 équivalent d'alcool, 1 équivalent d'acide, et il disparaît 2 équivalents d'eau.

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Ether acétique.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} - \underbrace{2HO.}_{\text{Eau.}}$$

Ces quatre substances, éther, alcool, acide, eau, sont donc liées entre elles par un rapport nécessaire, qui permet de les déduire toutes de la connaissance du poids d'une seule d'entre elles. Remarquons d'ailleurs que, quel que soit le système primitif, il n'a éprouvé d'autre variation que celle qui résulte de la formation (ou de la décomposition) de l'éther : il suffit donc de connaître la nature de cette variation et la composition initiale du mélange, pour en déduire la composition complète du système à la fin de l'expérience.

Ceci posé, entre les quatre éléments suivants : éther, alcool, acide, eau, le choix ne saurait être douteux; c'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer : la quantité d'acide disparu est proportionnelle à la quantité d'éther formé. Or l'acide se prête à des dosages plus rapides et plus précis qu'aucun autre composant.

Toutes les fois que cet acide peut être dissous dans l'eau ou dans l'alcool aqueux on le dose très-facilement par le procédé qui a été indiqué plus haut (p. 401), c'est-à-dire au moyen d'une liqueur titrée d'eau de baryte. Lorsqu'on opère sur des éthers insolubles dans l'eau, on commence par dissoudre dans l'alcool le produit de la réaction.

Dans tous les cas, on transvase la liqueur dans un vase à fond plat, après avoir soigneusement rincé à l'eau, à l'alcool, voire même à l'éther hydrique bien neutre, l'intérieur du tube; on ajoute dans le vase quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on verse l'eau de baryte avec une burette graduée, jusqu'à ce que la teinte rose ou violacée du tournesol ait viré au bleu franc. Lorsqu'on opère sur plusieurs tubes successivement, il est souvent utile de conserver le premier essai, dont la couleur bleue sert de terme de comparaison pour les essais suivants.

Le dosage des acides gras proprement dit s'effectue soit par la méthode alcalimétrique modifiée (1), soit par l'emploi

---

(1) Voir *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXVII, p. 29; 1855; et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 359; 1856.

de la chaux dans certaines conditions définies (1) : ces deux procédés ont été décrits ailleurs par l'un de nous.

§ IV. — Calcul des résultats.

Pour définir l'état d'équilibre d'un système quelconque formé d'éther, d'acide, d'alcool et d'eau, il suffit d'énoncer la proportion d'éther neutre, c'est-à-dire d'acide neutralisé qu'il renferme (2). Mais cette proportion ne peut être immédiatement comparée avec celle de tout autre système analogue, dans lequel les proportions initiales d'acide, d'alcool, etc., seraient différentes. Pour réaliser une comparaison de ce genre, il est nécessaire de rapporter toutes les expériences à un type commun. Voici comment ce type peut être défini.

1. Si le système renferme au début l'alcool et l'acide à équivalents égaux, sans autres substances, il suffit de diviser par le poids de l'acide initial le poids d'acide neutralisé par suite de la formation de l'éther, à un moment quelconque de l'expérience. Le rapport exprime la proportion d'acide et d'alcool qui s'est éthérifiée. Ce rapport multiplié par 100 constitue ce que nous appellerons le *coefficient relatif* du système. Il varie évidemment avec les conditions dans lesquelles on s'est placé, ou du moins avec certaines d'entre elles.

2. Si le système est formé au début par l'alcool et l'acide, à équivalents égaux, plus une certaine proportion d'eau, le coefficient relatif se définit exactement de la même manière.

3. Si le système renferme au début pour 1 équivalent

(1) *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXXIV, p. 408.

(2) Nous ne nous occuperons pour le moment que des acides monobasiques et des alcools monoatomiques.

d'acide plus de 1 équivalent d'alcool, la définition du coefficient relatif ne change pas.

4. Mais il en est autrement si le système renferme au début pour 1 équivalent d'alcool plus de 1 équivalent d'acide; dans ce cas on divisera le poids de l'acide neutralisé pendant l'expérience, non par le poids total de l'acide, mais par le poids qui équivaut à l'alcool employé (c'est-à-dire qui répond à 1 équivalent).

Restent à envisager les systèmes qui renferment de l'éther neutre. Supposons d'abord un éther neutre et de l'eau seulement.

5. Si pour chaque équivalent d'éther il y a 2 équivalents d'eau, le système est équivalent à celui qui serait formé d'alcool et d'acide à équivalents égaux, c'est-à-dire au système (1). On divisera le poids d'acide qui demeure neutralisé sous forme d'éther, à la fin de l'expérience, par le poids de l'acide qui existerait, si la totalité de l'éther était décomposée en acide et alcool. Le quotient représente le coefficient relatif.

6. Si pour chaque équivalent d'éther neutre, il y a plus de 2 équivalents d'eau, même définition.

7. Mais si pour chaque équivalent d'éther il y a moins de 2 équivalents d'eau, dans ce cas on ne peut plus concevoir la totalité de l'éther comme résoluble en acide et alcool. On prendra comme point de départ la proportion d'eau; on calculera la proportion équivalente d'acide à laquelle cette eau donnerait naissance, si elle disparaissait en décomposant un poids équivalent d'éther neutre. A la fin de l'expérience, on retranche de cette proportion équivalente calculée la quantité d'acide effectivement régénérée; on obtient ainsi la proportion d'acide possible dans le système, mais qui demeure neutralisée. On la divise par la proportion totale d'acide qui prendrait naissance, si toute l'eau avait

exercé son action équivalente. On obtient ainsi le coefficient relatif du système.

8. Enfin, dans les systèmes formés d'acide, d'alcool, d'éther neutre et d'eau, en proportion quelconque, on envisagera séparément l'acide et l'alcool, d'une part, l'éther et l'eau, d'autre part, et on calculera dans chacun de ces demi-systèmes la proportion d'acide qui doit servir d'unité, d'après les principes qui viennent d'être posés; on ajoutera les deux nombres obtenus et on divisera par la proportion totale d'acide ainsi calculée la portion de cet acide qui demeure effectivement neutralisé à la fin de l'expérience. Le nombre obtenu est le coefficient relatif du système.

Pour bien concevoir la nécessité des définitions ci-dessus, il faut se rappeler que le type commun des expériences ne peut être cherché dans aucun des quatre corps, acide, alcool, éther, eau, envisagé isolément, mais dans leur réunion deux à deux en proportion équivalente : alcool + acide, ou éther + eau. On définit donc le poids d'acide que l'on prend comme unité commune, en le déduisant de la plus grande quantité de l'un quelconque de ces deux groupes (équivalents entre eux) qu'il soit possible de concevoir existante dans chaque système mis en expérience; et on prend pour coefficient relatif, c'est-à-dire pour terme de comparaison, le rapport entre la proportion d'acide actuellement neutralisé, quoique susceptible d'exister libre, et cette unité commune.

Quelques exemples empruntés à des expériences réelles, avec l'indication des calculs afférents à chacune d'elles, vont éclaircir ces généralités.

1. On a pesé :

$241^{gr},4$ d'acide acétique pur, $C^4H^4O^4$,

et

$185^{gr},0$ d'alcool, $C^4H^6O^2$,

et on a mélangé les deux liquides, qui se sont ainsi trouvés dans les rapports précis des équivalents.

On a pris une certaine quantité, non déterminée, de ce mélange, que l'on a introduite dans un tube, jusqu'à ce que le tube fût rempli aux $\frac{4}{5}$ environ. On a scellé le tube et on l'a maintenu à 100° pendant quinze heures. Au bout de ce temps on a ouvert le tube et on a prélevé un poids du liquide qu'il contenait égal à............... 0gr,988

Ce poids a exigé pour être saturé :

Un volume d'eau de baryte égal à... 348 divisions.

D'ailleurs

Un poids d'acide sulfurique égal à 0gr,227

exigeait, pour être saturé,

Un volume d'eau de baryte égal à... 330 divisions.

Voici les nombres déduits de ces données :

Le mélange primitif renfermait :

Acide acétique, $C^4H^4O^4$, en centièmes........	56,5
Après l'expérience, les 0gr,988 renfermaient encore : acide libre	0,2933
c'est-à-dire en centièmes..................	29,7

La proportion d'acide entré en combinaison, dans ces conditions, laquelle correspond au poids de l'éther neutre formé, est donc, en centièmes du contenu du tube, égale à

$$56,5 - 29,7 = 26,8,$$

c'est-à-dire, en centièmes du poids total de l'acide combinable, à.................................... 47,4

Comme l'acide et l'alcool ont été employés en proportions équivalentes, le nombre 47,4 représente le coefficient relatif du système placé dans les circonstances définies ci-dessus.

4. On a pesé :

	gr
Acide acétique.......	86,4
Alcool..............	13,6
	100,0

ce qui répond sensiblement à 5 équivalents d'acide pour 1 équivalent d'alcool. On a chauffé ce mélange à 100° pendant quinze heures. On a ouvert le tube et on a prélevé un poids égal à.......................... $0^{gr},410$

Ce poids a saturé

Un volume d'eau de baryte égal à... 377 divisions.

D'ailleurs

Un poids d'acide sulfurique égal à $0^{gr},227$

exigeait pour être saturé

Un volume d'eau de baryte égal à... 369 divisions.

Voici les nombres déduits de ces données :

Le mélange primitif renfermait, sur 100 parties :

Acide acétique total........................	86,4
Acide acétique équivalent à 13,6 d'alcool.....	17,8
Après l'expérience $0^{gr},410$ renfermaient : acide libre.................................	0,284
c'est-à-dire en centièmes....................	69,2

La proportion d'acide entré en combinaison, sous forme d'éther acétique, en centièmes du contenu du tube, est donc égale à

$$86,4 - 69,2 = 17,2.$$

Si on la divise par le poids de l'acide combinable (17,8), on trouve que la proportion centésimale de cet acide entré en combinaison (coefficient relatif) est égale à....... 96,6

8. On a pesé :

	gr
Acide acétique........	30,5
Alcool...............	23,9
Éther acétique........	45,6
	100,0

ce qui répond sensiblement à 1 équivalent d'acide pour 1 équivalent d'alcool et 1 équivalent d'éther acétique.

On a chauffé ce mélange à 100° pendant douze heures, etc.

Après l'expérience, le poids de l'acide libre, en centièmes du contenu du tube, s'élevait à.................. 20,4

Observons d'abord que l'éther acétique ne doit pas entrer en compte dans l'acide initial, parce que le système ne renferme pas la proportion d'eau correspondante qui serait nécessaire pour rendre son dédoublement possible. Dès lors l'acide primitif doit être évalué comme égal à celui qui a été introduit en nature, c'est-à-dire à... 30,5 centièmes.

L'acide entré en combinaison est égal à

$$30,5 - 20,4 = 10,1.$$

Ce poids, divisé par celui de l'acide primitif, fournit la proportion centésimale de l'acide entré en combinaison, c'est-à-dire le

Coefficient relatif........ 33,1.

7. On a pris :

	gr	
Éther benzoïque.......	1,500	(1 équivalent),
Eau..................	0,090	(1 équivalent) (1),
	1,590	

On a chauffé le tout à 200° pendant un certain temps.

(1) Ce cas est au fond le même que le précédent, quant aux proportions équivalentes des corps réagissants.

A la fin de l'expérience, la proportion d'acide benzoïque libre s'élevait à .... $0^{gr},250$

D'où l'on déduit la proportion de l'éther décomposé 0,307
En centièmes.............................. 20,5

Mais, pour se faire une idée précise de ce résultat, il faut savoir quelle serait la proportion d'éther susceptible d'être décomposée par l'eau employée, si toute cette eau avait pu entrer en réaction. Or cette proportion s'élève seulement à..................................... 0,750
correspondant à

Un poids d'acide benzoïque susceptible de devenir libre égal à........................ $0^{gr},610$

Sur ce poids d'acide la proportion demeurée combinée s'élève à

$$0,610 - 0,250 = 0,360.$$

Si on divise ce poids par celui de l'acide total susceptible de devenir libre, on trouve que la proportion centésimale de cet acide demeuré en combinaison (*coefficient relatif*) est égale à 59,0

Pour compléter ces calculs, il resterait à définir le *coefficient absolu* ou *limite*, relatif à chaque système, et à montrer comment on y rapporte les résultats obtenus aux diverses époques d'une même expérience; mais cette définition et ces nouveaux calculs trouveront une place plus claire dans l'exposition même des faits qu'ils sont destinés à exprimer.

ÉTUDE SUR LES DIVERS BECS EMPLOYÉS POUR L'ÉCLAIRAGE AU GAZ ET RECHERCHES DES CONDITIONS LES MEILLEURES POUR SA COMBUSTION;

Par MM. Paul AUDOUIN et Paul BÉRARD.

L'ancien cahier des charges de l'éclairage de la ville de Paris stipulait, par les articles 10 et 16, les conditions suivantes :

L'éclairage sera fait par le gaz de houille.

Le gaz sera parfaitement épuré.

Son pouvoir éclairant devra être tel, que, sous une pression ordinaire, il donne pour les becs de l'éclairage public les intensités de lumière ci-après :

1re série, consommant 100 litres à l'heure, 0,77 de l'éclat d'une lampe Carcel brûlant 42 grammes d'huile à l'heure;

2e série, consommant 140 litres à l'heure, 1,10 de l'éclat de la même lampe;

3e série, consommant 200 litres à l'heure, 1,72 de l'éclat de la même lampe.

La dimension de la flamme de ces becs sera en minimum, savoir :

Pour la	1re série	0,057	de largeur sur	0,029	de hauteur.
»	2e série	0,067	»	0,032	»
»	3e série	0,094	»	0,045	»

A peine le service de la Compagnie Parisienne actuelle était-il organisé, qu'il fut reconnu que ces conditions, auxquelles elle avait souscrit sans discussion, n'étaient pas remplies. Dès 1856, des expériences de vérification furent ins-

tituées par ordre de M. le Préfet de police; elles eurent pour résultat constant d'établir qu'en effet le gaz brûlé dans les becs de ville n'y réalisait pas les divers pouvoirs éclairants prescrits par le cahier des charges.

Cependant les chiffres adoptés d'un commun accord pour leur définition résultaient d'expériences effectuées en 1845 par MM. Arago, Fresnel et Mary. Leur exactitude n'était pas contestable.

L'Administration municipale se trouvait donc placée en présence des assertions de la Compagnie déclarant que le gaz fabriqué dans les conditions les meilleures ne pouvait jamais atteindre avec les becs de ville les pouvoirs éclairants stipulés dans le cahier des charges et le traité accepté par elle qui l'engageait à le livrer tel aux consommateurs.

Une Commission fut chargée de l'examen de cette difficulté. Elle reconnut que les houilles ordinaires du Nord, de la Belgique ou de l'Angleterre, telles qu'on les emploie dans la préparation journalière du gaz à Paris et ailleurs, ne réalisaient jamais le pouvoir éclairant prescrit et fournissaient environ la moitié seulement de la lumière à laquelle le cahier des charges obligeait la Compagnie.

La Commission fit distiller sous ses yeux un grand nombre de houilles diverses dans l'usine spéciale d'essais que la Compagnie Parisienne venait de construire à la Villette. La préparation du gaz pouvant s'y effectuer à la manière ordinaire dans quatorze cornues, le gaz étant reçu et mesuré dans un gazomètre spécial, son pouvoir éclairant moyen pouvait être défini avec précision.

La Commission reconnut que les houilles indiquées ci-dessus étaient hors d'état de remplir les conditions imposées aux cahiers des charges; mais elle reconnut aussi que certaines houilles de Commentry fournissaient un gaz à peu près capable de les réaliser, et elle constata, en remontant aux conditions précises sous lesquelles avaient eu lieu les expériences de MM. Arago, Fresnel et Mary, que le gaz

brûlé par ces trois observateurs avait été produit au moyen de la houille de Commentry.

La Commission ayant reconnu d'ailleurs qu'en élargissant la fente des becs de ville en usage alors, on pouvait augmenter considérablement le pouvoir éclairant du gaz, son président M. Dumas demeura chargé, conjointement avec M. Regnault, de poursuivre l'étude qu'elle avait commencée. Les constatations qu'elle venait d'effectuer suffisaient à l'Administration pour régler les difficultés qui existaient entre elle et la Compagnie du gaz. Des recherches ultérieures étaient nécessaires pour amener une modification définitive du cahier des charges.

Sur ces entrefaites, l'extension du service de la Compagnie Parisienne à l'éclairage des communes suburbaines annexées à l'ancien Paris rendit possible une révision des clauses du cahier des charges relatives à la définition du pouvoir éclairant du gaz, et elle amena de la part de MM. Dumas et Regnault, qui en furent officiellement chargés, une suite étendue de recherches relatives à cette détermination. Ils ont bien voulu, après nous avoir associés à leur exécution, nous autoriser à les publier.

Le point de départ des nouvelles études était emprunté à un point de vue purement municipal. Le gaz remplace l'huile pour l'éclairage. Il y a des droits d'octroi sur l'huile à brûler et sur la houille employée à la production du gaz; ils doivent être équilibrés dans une certaine mesure. D'un autre côté, en considérant l'intérêt des consommateurs, il paraît naturel de prendre comme terme de comparaison le bec à huile dont il est généralement fait usage, pour établir la valeur du bec de gaz qu'on met à leur disposition.

Ces conditions décidèrent MM. Dumas et Regnault à définir de la manière suivante le procédé et l'appareil de vérification qu'il s'agissait de créer et d'étudier :

« Deux flammes d'égale intensité, l'une produite par » une lampe Carcel, l'autre par une lampe à gaz brûlant » autant que possible dans les mêmes conditions, déter-

» miner les consommations d'huile et de gaz effectuées pen-
» dant un temps donné, par l'un et l'autre de ces appareils.

En pratique, on était donc conduit à choisir comme bec type pour le gaz, celui qui par sa forme se rapprochait le plus de la lampe Carcel; à brûler le gaz, comme l'huile dans une lampe à double courant d'air; enfin à fixer les flammes dans une situation invariable, de telle sorte que leurs intensités étant maintenues égales, il n'y eût que deux chiffres à constater quand l'expérience était finie, le nombre de grammes d'huile et le nombre de litres de gaz brûlés. Ces deux nombres représentent les équivalents de l'huile et du gaz employés sous le rapport du pouvoir éclairant.

Subsidiairement, on eut à rechercher quel était de tous les becs le plus favorable au consommateur. Une centaine de becs furent essayés, soit en les comparant à l'un d'eux pris comme unité, soit en les comparant directement à la lampe Carcel.

Les résultats obtenus dans cette longue étude, effectuée pour la majeure partie au laboratoire des recherches à la Sorbonne, vont être exposés dans la première partie, avec les compléments qu'il nous a été permis d'y joindre, qui fourniront la seconde partie de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHE DU BEC À PRÉFÉRER POUR L'ÉCLAIRAGE PUBLIC.

La première difficulté à vaincre dans les essais photométriques du gaz est de prendre un terme de comparaison fixe.

Depuis longtemps la lampe Carcel a été employée à cet effet, à cause de la constance relative de son intensité. Mais on ne tarde pas à s'apercevoir que cette intensité dépend d'une foule de circonstances que nous avons dû analyser. Les principales sont la hauteur de la mèche, sa nature et la hauteur de l'étranglement du verre au-dessus du niveau de la mèche.

On a cherché à déterminer l'influence de chacune de ces conditions sur l'intensité et la dépense de la Carcel. La lampe était placée à une distance de 1 mètre du photomètre sur une balance. On la tarait et on notait l'heure. A la même distance du photomètre était placé un bec de gaz à verre et à couronne de 20 trous : on égalait son intensité à celle de la lampe. Un compteur servait à déterminer la dépense du bec. Pour connaître le pouvoir éclairant relatif de la lampe dans chacun des essais, on ramenait les résultats trouvés à un même nombre (42 grammes d'huile), au moyen d'une proportion. Il est évident que le moment où la lampe atteint son maximum de pouvoir éclairant, correspond à celui où il faut dépenser le plus de gaz pour avoir la même lumière.

Voici le tableau de ces essais :

ESSAIS DE LA LAMPE CARCEL.

Variation de la dépense avec la hauteur de la mèche. — Hauteur du coude du verre constante = 7 millimètres au-dessus du niveau supérieur de la mèche.

HAUTEUR de la mèche.	MÈCHE FINE.		MÈCHE MOYENNE.		MÈCHE GROSSE.	
	Dépense d'huile par heure	Dépense de gaz calculée pour égaler la Carcel brûlant 42 grammes.	Dépense d'huile.	Dépense de gaz calculée pour égaler la Carcel de 42 grammes.	Dépense d'huile.	Dépense de gaz calculée pour égaler la Carcel de 42 grammes.
mm	gr	litres	gr	litres	gr	litres
4	27	96	30	155	32	99
6	33	175	36	193	36	159
8	38	196	42	185	42	192
10	40	190	42	200	45	194
12	35	170	40	193	48	212
14	38	177	40	″	51	216
16	36	180	45	186	48	189
18	31	153	″	″	42	192

ESSAIS DE LA LAMPE CARCEL.

Variation de la dépense avec la disposition du verre. — Hauteur de mèche constante = 7 millimètres.

HAUTEUR du coude au-dessus du niveau de la mèche.	MÈCHE FINE.		MÈCHE MOYENNE.		MÈCHE GROSSE.	
	Dépense d'huile par heure.	Dépense de gaz calculée pour égaler la Carcel brûlant 42 grammes.	Dépense d'huile.	Dépense de gaz calculée pour égaler la Carcel de 42 grammes	Dépense d'huile.	Dépense de gaz calculée pour égaler la Carcel brulant 42 gr. d'huile.
mm	gr	litres	gr	litres	gr	litres
— 2	18	14	18	11	15	23
+ 3	25	63	21	57	27	"
7	36	187	39	161	48	175
12	39	199	42	200	50	186
19	42	151	45	175	51	164
24	46	315	45	161	54	140
29	file.	"	51	133	"	"

Ces tableaux démontrent :

1° Qu'en faisant augmenter la hauteur de la mèche, la dépense augmente, ainsi que l'intensité, jusqu'à un certain point, 10 millimètres, où ces deux quantités diminuent ;

2° Que l'élévation de l'étranglement du verre tend à augmenter la dépense d'huile dans une proportion toujours croissante, mais qu'il y a un point où, la dépense croissant toujours, l'intensité diminue : il y a par conséquent une hauteur du col du verre qui correspond au maximum de pouvoir éclairant de la lampe ;

3° Que la mèche moyenne est la plus avantageuse, puisque, à dépense égale, elle donne la plus forte intensité ;

4° Qu'il n'y a pas de proportion entre la dépense d'huile et celle de gaz, excepté aux environs de la dépense 42, où les nombres représentant le pouvoir éclairant sont sensiblement constants. En effet, le rapport de la dépense d'huile

à la dépense de gaz a été multiplié chaque fois par le nombre 42. Si ce rapport était constant, on devrait toujours trouver le même nombre dans la colonne où sont inscrites les dépenses de gaz pour égaler une Carcel brûlant 42 grammes dans les conditions diverses où on l'a placée. On voit que ce rapport va en augmentant à mesure qu'on approche du maximum 42 grammes et qu'aux environs du maximum il tend à être constant. Ainsi donc, quand on fait un essai photométrique d'un bec avec la lampe comme type et qu'elle ne brûle pas exactement 42 grammes pendant l'essai, on peut par une proportion ramener la dépense du bec à ce qu'elle serait si la lampe brûlait 42 grammes, mais seulement dans le cas où elle a brûlé des quantités d'huile comprises entre 40 et 44 grammes environ. Pour des différences plus grandes, le calcul donnerait des résultats erronés.

Dans les nombreux essais photométriques effectués au moyen de la lampe comme type, on s'est assuré de la difficulté qu'il y avait à indiquer d'une manière générale les conditions dans lesquelles la lampe Carcel donnerait une dépense déterminée et constante.

Deux lampes représentant le même diamètre de mèche et la même capacité peuvent différer dans leur dépense et leur pouvoir éclairant; de plus, on a reconnu que la température, l'agitation de l'air, la durée de l'allumage et le degré plus ou moins grand de plénitude de la lampe avaient de l'influence sur la dépense.

Aussi, lorsqu'on veut faire des essais photométriques en se servant d'une lampe Carcel comme terme de comparaison, il faut auparavant la soumettre à la série d'essais qui ont été exécutés sur celle qui a servi à ces expériences. On sait alors dans quelles conditions il faut la placer pour obtenir une dépense à peu près constante.

Pour la lampe dont on s'est servi, en se plaçant dans des conditions qui avaient été déterminées par l'expérience,

les dépenses d'huile ont toujours varié dans les limites normales que nous avons indiquées.

Les résultats que nous donnons n'ont donc pas pour but de déterminer d'une manière absolue les conditions dans lesquelles il faut placer la lampe pour faire les essais du gaz, mais l'influence de ces conditions sur sa dépense et son pouvoir éclairant.

Essais sur les becs à fente dits Papillons.

On s'est servi pour ces essais d'une série de dix brûleurs (*fig.* 7. *Pl. IV*) dans lesquels le diamètre du bouton augmentait graduellement de $4^{mm},5$ à 9 millimètres d'une quantité égale à $0^{mm},5$. Pour chaque dimension de bouton on avait une série de dix fentes, dont la largeur augmentait de dixième en dixième de millimètre, depuis $0^{mm},1$.

L'épaisseur des fentes des becs de ville adoptés jusqu'en janvier 1861 avait les dimensions suivantes :

1re série, $0^{mm},26$; 2e série, $0^{mm},28$; 3e série, $0^{mm},29$;

leurs dépenses étaient :

1re série, 100 litres; 2e série, 140 litres; 3e série, 200 litres.

Sans rien changer à cette dépense réglementaire et en conservant les diamètres de bouton employés, on a cherché quelles étaient les dimensions de fentes qui donnaient le pouvoir éclairant le plus élevé. Quant aux séries intermédiaires, elles ont été réglées aussi aux dépenses adoptées (1).

Pour chaque série on employait un bec type de compa-

(1) Pour mesurer exactement les diamètres des fentes et des trous dans les becs employés, on s'est servi d'un petit appareil consistant, pour les trous, en une petite aiguille conique très-bien dressée, et pour les fentes, en une aiguille plate taillée en biseau. Cet appareil permet de mesurer avec une grande précision l'épaisseur des fentes et le diamètre des trous (*fig.* 13 et 14, *Pl. IV*).

raison choisi parmi les meilleurs de la même série, et à la fin de chaque expérience on comparait l'intensité de ce bec type à celle de la lampe Carcel pour avoir le pouvoir éclairant du gaz correspondant à chaque essai.

On notait la pression sous laquelle le bec brûlait, au moyen d'un manomètre à eau adapté au porte-bec. Nous donnons ici le tableau des résultats qui ont été obtenus avec les becs des trois séries adoptées par la ville et une courbe qui les représente graphiquement (*fig.* 9, 10, 11, *Pl. IV*).

SÉRIE N° 4.					SÉRIE N° 6.					SÉRIE N° 8.				
LARGEUR de la fente.	PRESSION.	DÉPENSE par heure.	INTENSITÉ par rapport au bec à fente de 0mm,5=100.	INTENSITÉ en Carcel brûlant 42 gr.	LARGEUR de la fente.	PRESSION.	DÉPENSE par heure.	INTENSITÉ par rapport au bec à fente de 0mm,7=100.	INTENSITÉ en Carcel brûlant 42 gr.	LARGEUR de la fente	PRESSION.	DÉPENSE par heure.	INTENSITÉ par rapport au bec à fente de 0mm,7=100.	INTENSITÉ en Carcel brûlant 42 gr.
mm 0,1	mm 33,5		24		mm 0,1	"		"		mm 0,1	"		"	
0,2	22,5		37		0,2	mm 30,3		31		0,2	"		"	
0,3	15,5		47		0,3	12,6		57		0,3	mm 21,3		46	
0,4	6,0		80		0,4	6,3		72		0,4	10,1		69	
0,5	3,5	lit 100	100	0,63	0,5	4,3		91		0,5	5,6		81	
0,6	2,8		102		0,6	2,8		97		0,6	4,0		90	
0,7	2,1		107		0,7	2,5	lit 140	100	0,86	0,7	3,3	lit 200	100	2,11
0,8	1,6		103		0,8	2,0		98		0,8	2,6		101	
0,9	1,1		102		0,9	1,1		96		0,9	2,3		95	
1,0	1,0		103		1,0	1,0		95		1,0	1,6		94	

On peut voir par ces tableaux :

1° Que le maximum du pouvoir éclairant correspond pour les trois séries à la fente $0^{mm},7$;

2° Que, en comparant le bec à fente $= 0^{mm},1$ et le bec à fente $= 0,^{mm}7$, on trouve pour une même dépense de gaz des intensités dans le rapport $\frac{24}{100} = 4,1$: par conséquent, *une même quantité de gaz peut donner, quand elle brûle dans un bon bec, quatre fois plus de lumière qu'elle n'en donne en brûlant dans un mauvais ;*

3° Que l'intensité croît plus rapidement que la dimension des fentes ;

4° Que *l'augmentation du pouvoir éclairant correspond* à une diminution très-rapide dans la pression $\left(\text{exemple : pour la } 4^{e} \text{ série } \frac{33}{2}\right)$, et par conséquent *à une diminution de la vitesse d'écoulement du gaz pendant la combustion ;*

5° Que pour chaque série le maximum correspond à une vitesse sensiblement constante mesurée par une pression de 2 à 3 millimètres.

Il est à remarquer en outre que pour les petites fentes la flamme est très-fixe et bleuâtre, tandis que pour les fentes larges elle est blanche, vacillante et tend à fumer.

Les observations qu'on vient d'énoncer se retrouvent exactement dans les séries intermédiaires, et nous jugeons inutile de reproduire les résultats que celles-ci ont fournis.

Il restait maintenant à déterminer si chacune des trois séries ou dimensions de bouton adoptées par la ville correspondait à un pouvoir éclairant plus fort que celui des séries intermédiaires, en se servant pour chacune d'elles des dimensions de fentes les plus avantageuses.

Pour cela on s'est servi de deux procédés.

Dans le premier, les becs des quatre premières séries ont été réglés à une dépense uniforme de 100 litres, ceux des deux séries suivantes à une dépense uniforme de 140, et ceux des quatre dernières à une dépense de 200.

On a ensuite comparé entre elles les intensités de ces divers becs, comme le montre le tableau suivant, qui prouve que ce sont les diamètres de bouton déjà employés qui sont les plus avantageux.

Essai comparatif des diverses séries de boutons.

DÉPENSES.	**100** litres.				**140** litres.		**200** litres.			
Séries.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fentes....			mm 0,5	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7		
Intensités.			98	100	93	100	95	100		
Fentes....				0,5	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	
Intensités.				93	100	100	87	100	81	

Ce procédé présente quelques difficultés dans l'exécution. Dans les boutons de fort diamètre, le peu de fixité des flammes pour les faibles dépenses amène dans la comparaison de leur pouvoir éclairant quelques incertitudes. De plus on a de la peine à régler un bec à une dépense fixe. Pour arriver au même résultat, on a dû recourir à un autre procédé qui consiste à prendre la même fente dans chaque série de bouton ($0^{mm},7$). On a ainsi dix brûleurs dont le diamètre de bouton croît graduellement de $0^{mm},5$ depuis $4^{mm},5$ et dont la fente présente la même épaisseur. Quand on a l'habitude de ce genre d'es-

sais, on peut, d'après la dimension de la flamme, régler approximativement un bec à une consommation déterminée. C'est ainsi qu'on s'y prend pour faire dépenser aux dix brûleurs de 100 à 120 litres environ, et on les compare l'un après l'autre à un bec type à double courant d'air, placé à égale distance du photomètre. Cette comparaison se fait en égalisant les intensités lumineuses des deux becs : il suffit pour cela de faire varier dans des limites très-rapprochées la dépense du bec type. On mesure ensuite exactement la dépense du bec type et celle du bec papillon sur lequel on opère. On ramène par une proportion la dépense de ce dernier à ce qu'elle serait pour une dépense fixe et constante (100 litres) du type. Il est évident que le bec qui, dans ces conditions, donnera la même lumière moyennant la plus faible dépense est celui qu'il faut choisir. On fait ensuite croître graduellement la consommation de chacun des dix brûleurs jusqu'à 250 litres. Mais comme pour ces fortes dépenses la lumière qu'ils produisent est de beaucoup supérieure à celle du bec type et qu'il est très-important de maintenir ce dernier dans les limites de sa dépense normale (100 à 150 litres), on dispose le bec papillon que l'on soumet à l'essai, à une distance du photomètre plus grande que celle à laquelle est placé le bec à double courant d'air, et pour avoir des résultats comparables à ceux précédemment obtenus, on ramène par une proportion la dépense observée du bec papillon à ce qu'elle serait, s'il était placé à une distance du photomètre égale à celle du bec type.

NUMÉROS des séries. Fente employée $=0^{mm},7$	1. DÉPENSE du bec en expérience pour une intensité = 100.	1. DÉPENSE du bec type Bengel sans cône; verre de 20 cent.	1. PRESSION au bec en expérience.	1. DÉPENSE calculée pour 100 litres du type et pour une égale intensité.	2. DÉPENSE du bec en expérience pour une intensité = 100.	2. DÉPENSE du bec type Bengel avec cône et verre de 25 cent.	2. PRESSION au bec en expérience.	2. DÉPENSE calculée pour 100 litres du type et pour une égale intensité.	3. DÉPENSE du bec en expérience pour une intensité = 100.	3. DÉPENSE du bec type Bengel avec cône et verre de 25 cent.	3. PRESSION au bec en expérience.	3. DÉPENSE calculée pour 100 litres du type et pour une égale intensité	4. DÉPENSE du bec en expérience pour une intensité = 150.	4. DEPENSE du bec type Bengel avec cône et verre de 25 cent	4. PRESSION au bec en expérience.	4. DÉPENSE calculée pour 100 litres du type et pour une égale intensité.
	lit	lit	mm													
1re	176	105	17	167	207	139	17	149	"	"	"	"	"	"	"	"
2e	144	109	6	132	187	139	8	134	"	"	"	"	"	"	"	"
3e	126	107	3	118	164	138	6	111	217	170	10	127	270	157	8	114
4e	124	109	2	113	146	137	3	106	213	173	8	123	269	155	8	115
5e	127	108	2	117	146	137	3	106	198	172	5	114	259	153	6	112
6e	125	108	2	115	146	137	3	106	195	167	5	116	253	154	6	109
7e	127	106	2	119	146	140	3	104	180	160	4	112	251	153	6	109
8e	124	105	2	118	146	140	2	104	175	159	4	110	246	152	5	107
9e	120	107	2	112?	143	139	2	102?	168	157	3	106	220 (Fume).	151	4	97
10e	122	107	2	114	148	137	2	108	166	155	3	106	228 (Fume).	156	4	97

Ainsi les dix brûleurs ont été successivement soumis à des dépenses qui sont en nombres ronds :

120 litres, 150 litres, 200 litres, 250 litres.

Dans ces quatre conditions leur pouvoir éclairant a été comparé à un terme fixe. Il suffit donc de rapprocher les dix résultats obtenus avec chacune de ces dépenses pour comparer aussi les dix brûleurs entre eux et savoir celui qui utilise le mieux le gaz pour la même consommation.

Pour apprécier le véritable résultat de ce tableau, il faut d'abord observer qu'à mesure que les dimensions des boutons deviennent plus grandes, la flamme devient de moins en moins fixe, et tend à fumer ; et que ce phénomène est plus sensible pour les petites dépenses que pour les grandes. C'est ce qui explique les irrégularités qu'on peut rencontrer dans les résultats vers la fin du tableau, à cause de l'incertitude que ce phénomène introduit dans l'essai. Ce fait, qui prouve que dans les cas dont nous parlons la combustion est incomplète, entraîne nécessairement l'élimination des becs qui le produisent. De telle sorte qu'il faut choisir parmi les résultats approchant du maximum celui qui correspond à une bonne combustion, et faire quelques concessions à la forme de la flamme au préjudice du pouvoir éclairant.

Cela posé, on peut voir dans ce tableau que, pour une dépense de 120 litres environ, c'est la série 4 qui est la préférable ; pour une dépense d'environ 150 litres, c'est la série 7, et pour une dépense variant de 200 à 250 litres, ce sont les séries 8 ou 9 qu'il faut choisir. Ces résultats concordent avec ceux du précédent tableau.

Ces expériences démontrent en outre :

1° Qu'à mesure que les dimensions du bouton augmen-

tent, la dépense pour un même pouvoir éclairant tend à devenir plus petite ;

2° Qu'il existe pour chaque dépense de gaz un diamètre de bouton qui donne le plus fort pouvoir éclairant que cette dépense puisse produire, ce qui démontre, comme on pouvait le prévoir, qu'il faut proportionner le diamètre du bouton à la dépense, tout en conservant la fente 0,7 qui est la plus avantageuse, d'après ce qu'on a déjà observé ;

Que l'augmentation de diamètre du bouton a peu d'influence sur le pouvoir éclairant : en effet, on peut voir dans la colonne n° 3 que la dépense calculée pour une même intensité ne varie que de 127 à 106 litres, soit de 19 pour 100 pour des diamètres de bouton variant de $5^{mm},5$ à 9 millimètres ;

3° Qu'en considérant les chiffres 113, 104, 106 et 107 qui correspondent à un pouvoir éclairant égal à celui de 100 litres brûlés dans le Bengel type, on voit que les trois derniers sont sensiblement les mêmes, ce qui semble prouver que, pour les dépenses comprises entre 140 et 250 litres, le gaz n'est pas mieux utilisé au point de vue du pouvoir éclairant, et que pour des dépenses inférieures à celles-là il y a perte de pouvoir éclairant, ce qui est démontré par le chiffre 113.

4° On trouve aussi dans ce tableau la vérification d'une loi déjà observée : c'est que *le pouvoir éclairant le plus fort coïncide avec les pressions faibles*. En effet, pour tous les becs et pour toutes les dépenses, le maximum correspond à 2 ou 3 millimètres de pression. Un même bec (7e série) donne pour une dépense 146 le maximum d'intensité avec une pression de 3 millimètres ; mais, quand il brûle 180 litres, la pression s'élève à 4 millimètres, et son pouvoir éclairant est inférieur de 5 pour 100 à celui du bec de 9e série qui donne le maximum et qui brûle 168 litres avec une pression de 3 millimètres. En un mot, *le gaz s'écoulant*

avec la même vitesse mesurée par la pression manométrique donne toujours le même pouvoir éclairant, quel que soit le bec papillon dans lequel il brûle.

SECONDE PARTIE.

ÉTUDES SUR LES FLAMMES ET LES BECS.

Il était intéressant d'étudier si cette loi se vérifiait sur un même bec dont on ferait varier la dépense, et si en diminuant la vitesse du gaz qu'il brûle, on observait une augmentation dans l'intensité de la lumière produite.

Pour faire cette expérience, nous nous sommes servis d'un bec de la série n° 5 à fente étroite ($0^{mm},28$), autrefois employé par la ville, dans lequel le gaz brûle sous forte pression. On faisait varier l'intensité de ce bec de dixième en dixième, par rapport à un Bengel pris pour type. Voici les résultats obtenus :

Essai du bec de 5e série ; fente = $0^{mm},28$ (ancien modèle de ville) à différentes dépenses.

DÉPENSES du bec soumis à l'essai.	DÉPENSES du Bengel type, sans cône, verre 20 centimètres.	INTENSITÉS Bengel = 100.	PRESSIONS.	DÉPENSES calculées pour une intensité constante 100 et pour une dépense 100 du type.	
litres 211	litres 100	120	mm 21	175	
189	96	110	19	178	
180	103	100	18	174	
156	104	90	13	166	maximum.
142	104	80	11	170	
124	101	70	10	171	
102	101	60	7	166	
88	102	50	6	172	
68	100	40	5	170	
57	102	30	3	183	

On voit par ce tableau qu'en ramenant la dépense du bec en expérience à une intensité constante, on trouve un maximum qui correspond à des dépenses comprises entre 100 et 150 litres. La pression va en diminuant à mesure qu'on s'approche de ce maximum ; mais pour des dépenses faibles, bien que la pression continue toujours à diminuer, le bec devient désavantageux et son pouvoir éclairant s'abaisse en s'éloignant de plus en plus du maximum.

Il y a là une contradiction évidente à la loi que nous avons posée ; mais les faits suivants nous ont démontré que cette contradiction n'était qu'apparente et dépendait d'un fait nouveau que nous avons éclairci.

Nous avions déjà observé dans nos nombreux essais que les faibles dépenses étaient, contrairement à l'opinion généralement reçue, désavantageuses au point de vue du pouvoir éclairant. Si cela était vrai, les becs à large fente, dans lesquels le gaz brûle sous une faible pression, devaient présenter pour de faibles dépenses une diminution dans l'intensité de la lumière produite. Le tableau suivant prouve la vérité de cette proposition :

Essai du bec de 5e série, fente = 0mm,7 pour des dépenses variées.

DÉPENSES du bec soumis à l'essai.	DÉPENSES du Bengel type, sans cône, verre 20 centimètres.	INTENSITÉS Bengel = 100.	PRESSIONS.	DÉPENSES calculées pour une intensité constante = 100 et pour 100 litres du type.
litres	litres		mm	
264	106	200	6,0	124
236	105	180	5,0	124
208	105	160	4,0	123
182	105	140	3,5	123
152	104	120	3,0	121
130	104	100	2,5	125
112	104	80	2,0	133
90	104	60	1,9	144
75	104	50	1,9	145
66	104	40	1,0	150
43	104	20	0,5	207
28	104	10	0	269

Ces expériences, qui ont été faites de la même manière que les précédentes, démontrent :

1° Que, *quand la dépense d'un bec est faible, ce bec perd beaucoup de son pouvoir éclairant, bien que la pression sous laquelle il brûle diminue,* et que cette perte peut arriver jusqu'au rapport $\frac{1}{2}$;

2° Qu'à chaque bec correspond une dépense qui donne la plus grande quantité de lumière que ce bec puisse produire, et que ce maximum correspond pour les fentes larges à la pression 3 millimètres.

En comparant ce tableau au précédent, on voit aussi que le même fait se retrouve dans les becs à fente étroite, mais qu'alors le maximum de lumière produite correspond à une vitesse d'écoulement plus grande que dans les fentes

larges. On trouve donc aussi un maximum qui correspond à une diminution dans la pression; mais pour des dépenses faibles une nouvelle cause de perte de lumière venant à influer, le pouvoir éclairant diminue, bien que la pression diminue également.

Remarque. — Tous ces essais ont été faits sur des gaz de richesse moyenne provenant de charbons belges. Pour les gaz plus carburés, tels que ceux qui proviennent des Cannel, Bog-Head et autres analogues, les conditions de la combustion ne sont plus les mêmes, et les fentes minces sont plus avantageuses que les fentes larges, le gaz demandant pour brûler une plus grande quantité d'air.

Flammes. — Il restait maintenant à déterminer quelle était la relation qui existait entre le pouvoir éclairant du gaz et les dimensions des flammes pour les becs des trois séries, réglés à leurs dépenses normales.

L'ancien cahier des charges donne pour dimensions de flammes, pour une intensité déterminée de chaque bec, les nombres suivants :

SÉRIES.	DIMENSIONS.		INTENSITÉS.	DÉPENSE.
	Hauteur.	Largeur.		
	mm	mm	c	
1re.........	0,029	0,057	0,77	100
2e..........	0,032	0,067	1,10	140
3e..........	0,045	0,094	1,72	200

Nous avons voulu nous assurer si les conditions de dimension et d'intensité imposées par la Ville étaient compa-

tibles entre elles, et, d'une manière plus générale, quel était le rapport de l'intensité à la dimension de la flamme dans un bec papillon. Pour cela, nous avons opéré sur le bec de 2e série, réglé à la dépense normale 140 litres à l'heure. Pour obtenir d'une manière plus certaine le rapport cherché, on s'est servi d'un gaz d'un pouvoir éclairant très-variable, tel que celui que l'on retire d'une cornue aux divers moments de la distillation.

Le gaz employé provenait donc directement d'une cornue qui fut chargée à 10^h 45^m. La fin de la charge eut lieu à 3^h 30^m. Les observations furent faites dans cet intervalle de quart d'heure en quart d'heure.

Voici le tableau de ces résultats :

Bec de 2ᵉ série. Dépense 140 litres à l'heure. Fente $0^{mm},28$.

POUVOIR éclairant par rapport à une Carcel de 42 grammes.	DIMENSIONS.	
	Hauteur.	Largeur.
	mm	mm
0,06	40	65
0,06	40	67
0,08	40	68
0,09	40	70
0,10	40	73
0,12	40	74
0,24	41	74
0,31	43	75
0,46	47	78
0,56	49	80
0,67	54	87
0,80	54	87
0,82	54	90
0,94	54	95
1,15	54	97
1,47	55	101
1,50	55	105
1,57	55	105
1,76	60	115
1,95	46	120

Ce tableau démontre :

1° Que pour les becs de 2ᵉ série, l'intensité augmentant de 1 à 32, la flamme augmente dans les dimensions, pour la hauteur de 1 à 1,6, et pour la largeur de 1 à 1,8, c'est-à-dire que, pour des intensités très-différentes, les dimensions des flammes ne changent que d'une quantité beaucoup moins considérable;

2° Que la hauteur de la flamme tend sensiblement à être constante et que sa courbe (1) présente à peu près l'aspect

(1) Courbe ou tracé graphique représentant la loi (*fig.* 8, *Pl. IV*).

d'une ligne droite, surtout pour les intensités moyennes.

Le fait de la constance de la hauteur de la flamme dans les becs papillons est général. Il est vrai pour les fentes minces comme pour les fentes larges. Comme nous venons de le voir, on peut dans un bec papillon à fente mince faire varier le pouvoir éclairant de quantités considérables, la dépense restant constante, sans que la hauteur de la flamme change de beaucoup. On peut démontrer aussi que dans un bec papillon on peut faire varier la dépense du simple au double, le pouvoir éclairant restant sensiblement constant, sans que la hauteur de la flamme soit notablement changée. Les becs que l'on doit choisir pour cette expérience sont les becs à fente large. En effet, ils se prêtent très-bien à des dépenses exagérées. Le bec de 5e série, fente $0^{mm},7$, donne une très-belle flamme quand il brûle de 300 à 350 litres de gaz par heure; le bec de 10e série, fente $0^{mm},7$, donne une flamme magnifique dans les conditions suivantes :

DÉPENSE du bec de 10e série.	INTENSITÉ.	DÉPENSE du Bengel de comparaison avec cône et verre de 25 centimètres	PRESSION au bec en expérience.	DIMENSIONS DE FLAMME.	
				Largeur.	Hauteur.
litres 360	2,35	litres 143	mm 9	cent 16	cent 9

De plus les becs à fente large ont, comme nous l'avons déjà démontré pour les fortes dépenses, un pouvoir éclairant à peu près constant.

Pour faire ces essais, nous remplissions de gaz un gazomètre, de 1 mètre cube de capacité, que nous mettions ensuite en communication avec le bec en expérience : un compteur intermédiaire déterminait la dépense. Nous chargions le gazomètre de poids pour obtenir un fort courant

de gaz. Nous avons pu ainsi faire dépenser jusqu'à 500 litres à un bec de 5e série. Quand on augmente ainsi la dépense de quantités considérables, on voit la flamme s'accroître en largeur sans que la hauteur change sensiblement. Pour des dépenses très-exagérées, la flamme, de demi-circulaire qu'elle était, devient triangulaire, et vers 400 litres elle se présente en éventail, frangée à la partie supérieure et segmentée à son intérieur. A ce moment le pouvoir éclairant diminue d'une quantité sensible. Le tableau suivant donne les résultats que nous avons obtenus en faisant brûler le bec de 5e série, fente $0^{mm},7$, dans les conditions dont nous venons de parler.

DÉPENSES du bec de 5e série.	INTENSITÉS Bengel type = 100.	DÉPENSES du Bengel type, avec cône et verre de 25 centim.	PRESSION au bec en expérience.	DIMENSIONS DE FLAMME.		DÉPENSE calculée pour 100 lit. du type et pour une intensité = 100.
				Hauteur.	Largeur.	
lit		lit	mm	cent	cent	lit
500	235	143	21	10	27	147
435	225	145	16	9,5	24	134
410	210	147	14	9,5	22	132
395	200	143	12	"	"	138
325	190	147	10	9	18	132
289	170	142	8	8	14	120
272	160	141	7	8	13	120
238	140	140	5,5	8	12	121
210	130	140	4	8	11	119

On voit par ce tableau que la dépense variant dans le rapport de 1 à 1,8, c'est-à-dire de près du double, et l'effet utile produit par le gaz dans le rapport de 1 à 1,1, c'est-à-dire restant à peu près constant, la hauteur de la flamme varie dans le rapport de 1 à 1,1, c'est-à-dire reste sensiblement constante, tandis que sa largeur augmente dans le rapport de 1 à 2,2.

On y voit aussi que le maximum de pouvoir éclairant correspond aux faibles pressions, comme on l'avait déjà démontré pour les dépenses normales, que ce pouvoir éclairant tend à être constant pour des dépenses qui varient de 300 à 400 litres, et qu'au delà il y a une perte considérable dans l'intensité de la lumière produite, perte qui est accompagnée d'une déformation complète de la flamme.

Essais sur les becs à trou circulaire, dits becs bougies.

Les becs bougies consistent en un bouton métallique percé d'un trou circulaire. Ils sont employés à cause de leur faible dépense pour les cas où l'on a besoin de peu de lumière.

Nos expériences ont porté sur des becs dont le trou variait de 5 dixièmes de millimètre, depuis $0^{mm},5$ jusqu'à $3^{mm},5$ de diamètre.

Préoccupés du but spécial de ces becs, on s'est guidé pour diriger les essais sur la dimension de la flamme, que l'on a fait varier de 50 en 50 millimètres jusqu'au moment où elle devenait tout à fait fumeuse. Le pouvoir éclairant de ces becs était comparé à celui d'une Carcel brûlant 42 grammes. La pression sous laquelle le gaz brûlait était observée avec un manomètre à eau adapté au porte-bec.

Le tableau de ces essais, que nous donnons ci-contre, est complété par le calcul au moyen d'une proportion de la quantité de gaz que le bec brûlerait dans les diverses conditions de l'expérience pour égaler une Carcel et celui de la quantité qu'il brûlerait pour égaler une bougie stéarique, la lampe valant sept bougies. La colonne de ces nombres donne en même temps la mesure du pouvoir éclairant et permet de rechercher les maxima.

DIAMÈTRE des trous.	HAUTEUR de flamme.	DÉPENSE par heure.	INTENSITÉ comparée à une Carcel de 42 gramm.	DÉPENSE CALCULÉE POUR ÉGALER Carcel de 42 gr.	DÉPENSE CALCULÉE POUR ÉGALER Bougie stéarique.	PRESSION.	OBSERVATIONS.
mm 0,5	mm 67	23	carcel 0,01	lit 1640	lit 230	mm 74	Robinet entièrement ouvert, flamme pâle.
1	67	25	0,06	416	55	7	Pâle.
	100	37	0,14	264	37	11	Régulière.
	150	51	0,24	212	30	22	Belle.
	200	66	0,38	173	24	35	Id.
	250	80	0,51	156	22	50	Id.
	300	100	0,65	153	22	68	Id.
1,5	67	25	0,08	294	41	4	Belle.
	100	36	0,17	211	30	6	Belle et régulière.
	150	55	0,31	177	25	9	Id.
	200	68	0,43	158	22	13	Id.
	250	82	0,57	143	20	19	Un peu molle.
	300	110	0,71	154	22	28	Id.
2	67	26	0,12	216	30	1,5	Un peu molle.
	100	34	0,21	161	22	2	Id.
	150	54	0,33	163	22	3	Molle.
	200	66	0,46	143	20	4	Id.
	250	86	0,64	134	19	5	Irrégulière.
	300	110	0,89	123	17	9	Très-irrégulière.
2,5	67	20	0,15	133	18	1	Molle.
	100	28	0,18	155	21	1	Chandelle.
	150	40	0,28	142	20	1	Très-molle.
	200	64	0,33	193	22	2	Impossible.
	250	88	0,47	187	26	3	Id.
	300	120	0,65	164	26	4	Id.
3	67	20	0,17	117	16	1	Chandelle.
	100	33	0,20	137	19	1	Fume.
3,5	67	21	0,16	131	18	1	Impossible.
	100	33	0,22	150	28	1	Id.

On peut voir par ce tableau que dans les becs bougies :

1° La dépense tend à être constante pour une même hauteur de flamme, quel que soit le diamètre du trou.

2° De même que pour les becs à fente, le pouvoir éclairant augmente rapidement avec le diamètre des trous ; mais cet accroissement est moins rapide dans les becs bougies.

3° Comme pour les becs à fente, les fortes dépenses sont plus avantageuses que les faibles. Mais on ne trouve pas pour les becs bougies, comme pour les premiers, un point à partir duquel les fortes dépenses deviennent désavantageuses. L'accroissement du pouvoir éclairant avec la dépense est pour ainsi dire indéfini, bien que dans l'application ceci ne doive pas être considéré comme vrai, puisqu'il arrive un moment où le bec fume et où les flammes ont des hauteurs telles, qu'on ne pourrait les employer.

4° Les becs bougies sont des becs désavantageux d'une manière générale, puisque dans les meilleures conditions ils ne donnent pas l'intensité d'une Carcel, à moins de brûler 150 litres.

5° Il y a dans ces becs, au point de vue de leur pouvoir éclairant, un maximum expérimental et un maximum d'application. Le premier correspond au diamètre 2 millimètres, hauteur de flamme 30 centimètres, dépense 123 litres. Mais dans ce cas la flamme est très-longue, fumeuse et tout à fait en dehors des conditions pratiques.

Le second maximum peut être considéré sous deux points de vue particuliers : si l'on veut faire varier la dépense de son bec pour avoir des quantités de lumière variables, il faut employer le diamètre $1^{mm},5$ qui se prête à des conditions très-différentes et donne une belle flamme pour des hauteurs croissant de 6 à 25 centimètres au moyen de dépenses relativement faibles. Mais comme le bec bougie n'est employé que pour des petites hauteurs de flamme plus ou moins analogues à celle de la bougie stéarique, c'est le dia-

mètre 2 millimètres qui est le plus avantageux pour ces conditions.

Avec ce diamètre le maximum de lumière correspond à la dépense 34 litres, hauteur de flamme 10 centimètres. Au delà de ces dimensions la flamme devient fumeuse et molle.

6° La loi sur les pressions qui a été ainsi formulée à propos des becs papillons : *le pouvoir éclairant le plus fort coïncide toujours avec les pressions les plus faibles,* se retrouve aussi dans les becs bougies en tenant compte des conditions différentes dans lesquelles le courant de gaz est dirigé. On peut dire en effet que dans les becs bougies, à mesure que le pouvoir éclairant augmente par suite de l'augmentation du diamètre des trous, la pression, *pour une même hauteur de flamme,* devient de plus en plus faible.

Quelques chiffres empruntés au précédent tableau et mis en regard suffiront pour mettre le fait en évidence.

Hauteur de flamme constante (10 *centimètres*).

DIAMÈTRE DES TROUS.	DÉPENSE POUR ÉGALER une Carcel de 42 grammes.	PRESSIONS.
1	264	11
1,5	211	6
2	161	2
2,5	155	1

On voit donc que la loi qui a été formulée d'une manière générale à propos des becs papillons, doit subir la modification suivante au sujet des becs bougies :

Pour une même hauteur de flamme, le pouvoir éclairant

le plus fort coïncide toujours avec les pressions faibles.

Étant démontré qu'il faut tenir compte de la hauteur de la flamme dans l'observation de cette loi, on comprend la raison pour laquelle elle se présente d'une manière absolue dans les becs papillons. En effet, leur étude nous a prouvé que la hauteur de la flamme tendait à être constante dans un même bec, quelle que soit son intensité ou sa dépense. Dans un bec bougie au contraire, quand on augmente la dépense dans le rapport de 1 à 4, la hauteur de la flamme augmente dans le rapport de 1 à 4,6.

Becs Manchester.

Le bec Manchester est composé d'un petit cylindre creux en fonte terminé par un disque assez épais. Sur ce disque s'ouvrent deux trous percés dans un même plan vertical et dans une direction oblique, de telle sorte que les deux veines gazeuses qui s'échappent de ces trous se rencontrent dans leur intervalle et s'épanouissent en s'aplatissant l'une contre l'autre et en formant ainsi une flamme en éventail dont le plan est perpendiculaire à celui des trous. On voit donc que les becs Manchester peuvent être considérés comme formés par deux becs bougies dont les deux flammes se rencontrent à une faible distance de leur origine.

Pour étudier l'influence de cette rencontre et de l'aplatissement qui en résulte sur le pouvoir éclairant, nous avons fait construire un appareil composé de deux becs bougies, montés sur des genouillères mobiles qui permettaient de les rapprocher en les inclinant de façon à obtenir une flamme unique, identique à celle du Manchester (*fig.* 6, *Pl. IV*).

Les essais ont été faits en faisant d'abord brûler les deux becs bougies parallèlement l'un à l'autre et observant leur pouvoir éclairant. On les rapprochait ensuite et on déter-

minait l'intensité lumineuse du bec Manchester produit par la réunion des deux jets.

Quand on pousse trop loin la dépense d'un bec Manchester, la flamme change de forme, devient analogue à celle d'un bec bougie qui brûlerait avec mélange d'air, et fait entendre un sifflement qui avertit de cet excès de dépense. C'est là un des avantages de ce genre de becs, en ce qu'il permet de les régler à une dépense maximum. Aussi, dans les essais qui suivent, a-t-on pris pour chaque dimension de trous la plus forte dépense qu'elle pouvait produire.

Voici le tableau de ces essais :

TABLEAU N° 1.

DIAMÈTRE des trous.	DÉPENSES		PRESSION.	DÉPENSE du Bengel type.	INTENSITÉ.	DÉPENSE pour 100 litres du type et pour une intensité = 100.	
	Deux becs bougies.	Manchester formé par leur réunion.					
mm	lit	lit	mm	lit		lit	diff.
0,95	60	"	30	72	40	208	1
id.	"	63	30	75	id.	209	
1,2	66	"	29	85	id.	194	12
id.	"	69	29	95	id.	182	
1,4	69	"	28	82	50	168	13
id.	"	70	28	90	id.	15	
1,70	190	"	6	100	110	172	69
id.	"	190	6	102	180	103	
2	255	"	5	100	126	202	92
id.	"	255	5	96	240	110	
2,4	236	"	3	99	130	183	84
id.	"	236	3	99	240	99 (Fume).	
2,6	220	"	1	99	130		
id.	La pression est trop faible pour que la flamme s'aplatisse.						

On peut voir :

1° Que deux becs bougies de faible diamètre donnent un pouvoir éclairant égal à celui du bec Manchester qu'ils peuvent former par leur réunion ;

2° Qu'à mesure que les trous augmentent de diamètre, la supériorité du bec Manchester sur le bec à deux bougies devient de plus en plus considérable ;

3° Que pour des diamètres de trous très-forts la flamme du bec Manchester n'est plus régulière, et que la différence entre son pouvoir éclairant et celui du bec de deux bougies qui lui donne naissance, tend à diminuer.

Remarque. On trouve encore ici la loi sur les pressions que nous avons déjà observée, et l'on voit aussi que le bec Manchester doit brûler sous une pression d'au moins 3 millimètres, sans cela les deux jets de gaz n'arrivent pas l'un contre l'autre avec une assez grande vitesse pour que leur aplatissement soit régulier.

Voici un autre tableau d'essais qui peut servir à déterminer l'influence du diamètre des trous du Manchester sur le pouvoir éclairant.

Tableau n° 2.

DIAMÈTRE des trous.	DÉPENSE du Manchester	INTENSITÉ	DÉPENSE du Bengel type.	PRESSION.	DÉPENSE pour 100 litres du type et pour une intensité = 100.	OBSERVATIONS
mm	lit		lit	mm		
0,9	70	15	110	12	424	dép. maxim.
1,15	55	20	107	4	255	
	96	40	107	10	222	dép. maxim.
1,35	85	50	111	3	153	
	119	75	111	6	142	
	165	100	111	11	149	dép. maxim.
1,5	76	50	107	3	142	
	110	75	106	5	137	
	146	100	106	10	137	
	210	125	106	13	158	dép. maxim.

Le diamètre de trous qui donne le maximum de pouvoir éclairant est compris entre $1^{mm},7$ et 2 millimètres. Mais il faut, pour se servir de trous semblables, avoir besoin d'une forte dépense de 200 litres environ. Si l'on se servait de trous d'aussi fort diamètre pour des dépenses faibles, la pression diminuant avec la dépense, la flamme n'aurait pas en brûlant une forme nette et régulière. Pour des dépenses de 100 à 150 litres, le diamètre $1^{mm},5$ doit être employé.

On trouve dans le tableau précédent la preuve de ce fait, que dans le bec Manchester il faut éviter à la fois les dépenses trop fortes et les dépenses trop faibles et que chaque bec a une dépense normale à laquelle il faut se tenir pour avoir le pouvoir éclairant maximum. Dans le cas d'une dépense faible, la pression est aussi très-faible et le bec a une forme mal déterminée. Dans le cas d'une trop forte dépense, la pression devient très-forte aussi et la rapidité de l'écoulement du gaz entraîne aussi une rapidité trop grande dans la combustion.

Ces expériences démontrent en outre combien une flamme qui est fumeuse et peu éclairante peut gagner en intensité quand on augmente sa surface. Un bec Manchester peut donner près de 50 pour 100 de lumière de plus que les deux becs bougies par la réunion desquels il est formé. Cette augmentation dans le pouvoir éclairant n'est pas constante pour une même dépense, comme le montre le tableau suivant, où trois couples de becs bougies, de diamètres très-différents, ont été réglés à une dépense peu différente et accouplés ensuite en becs Manchester.

DIAMÈTRE des trous.	DÉPENSES		PRESSION.	DÉPENSE du Bengel type.	INTENSITÉ	DÉPENSE pour 100 litres du type et pour une intensité = 100.	
	Deux becs bougies.	Manchester formé par leur réunion.					Diff.
mm	lit	lit	mm	lit			
0,9	102	"	13	100	50	204	— 22
id.	"	102	13	100	45	226	
1,5	115	"	2	97	62	190	+ 93
id.	"	110	2	99	115	97	
2,3	97	"	1	90	58	185	+ 60
id.	"	97	1	90	85	125	

Mais cette augmentation est à peu près constante pour une même dimension de trous, quelle que soit la dépense, comme on peut le voir dans le tableau suivant, où deux becs bougies du diamètre $2^{mm},5$ ont été accouplés pour former un Manchester. On a fait varier leur dépense de 37 à 220 litres.

DEUX BECS bougies diamètre $2^{mm},5$	BEC Manchester formé par la réunion des deux becs bougies.	BENGEL type.	INTENSITÉ.	HAUTEUR de flamme.	DÉPENSE pour 100 litres du type et pour une intensité = 100.	Diff.
				mm		
37	"	94	16	50	243	48
id.	37	94	20	"	195	
65	"	96	38	100	176	42
id.	65	94	50	100	134	
101	"	94	62	150	172	48
id.	101	94	86	111	124	
140	"	95	90	200	163	43
id.	140	95	122	120	120	
175	"	98	110	250	161	58
id.	175	100	170	130	103	
210	"	108	110	300	167	63
id.	220	111	190	130	104	

Becs à double courant d'air.

Ces brûleurs sont construits sur le principe de la lampe Carcel et composés d'une couronne circulaire percée, soit d'une fente continue, soit de trous dont le nombre varie. Le bec supporte un verre cylindrique par l'intermédiaire d'une galerie de métal. L'air pénètre par les ouvertures de cette galerie jusqu'à la partie périphérique de la flamme, il arrive aussi dans le centre de cette même flamme par un canal cylindrique ménagé dans l'axe du bec. Le courant d'air est régularisé au moyen de paniers, soit en porcelaine, soit en métal, destinés à diminuer l'accès de l'air, et au moyen de troncs de cône métalliques qui dirigent le courant d'air vers la base de la flamme.

Le pouvoir éclairant de ces becs peut varier de quantités considérables. Le tableau donné ci-dessous, qui présente un aperçu des essais que nous avons faits sur les

principaux becs de cette forme employés à Paris, montre que les modèles d'apparence à peu près identique peuvent, pour donner une même intensité lumineuse, exiger des dépenses qui varient du simple au double; on peut y voir aussi que le plus avantageux de ces becs est le bec Bengel, qui est construit en porcelaine et percé de 30 trous de $0^{mm},6$ de diamètre.

DÉPENSE de la lampe Carcel.	DÉSIGNATION DES APPAREILS ESSAYÉS. (Verre de $0^m,25$.)	DÉPENSE de chaque bec pour une intensité égale à celle de la lampe.
gr 42	Bec Bengel à 30 trous (avec cône)	litres 126
	Demi-bec à fente circulaire de Dumas (1)...	151
	Bec Dubail à 10 trous	155
	Bec Dubail à 16 trous	159
	Bec Bengel à 20 trous	159
	Bec Bengel à 40 trous	160
	Bec Bourgeois à 20 trous	163
	Bec à fente circulaire de Dumas	168
	Bec Dubail à 20 trous	172
	Bec à fente circulaire	172
	Bec anglais à 12 trous (Lacarrière)	180
	Bec Maccaud à 20 trous	180
	Bec d'Argant 12 trous (Lacarrière)	184
	Bec d'Argant 20 trous (Lacarrière)	189
	Bec anglais 16 trous (Lacarrière)	201
	Bec d'Argant 6 trous (Lacarrière)	294

Il résulte des expériences sur ces becs que les différences dans le pouvoir éclairant tiennent principalement :

1° Au diamètre des trous ou de la fente;

2° Au nombre des trous;

3° A la distribution de l'air;

4° A la hauteur du verre.

(1) Fabricant d'appareils à gaz.

Diamètre des trous. — Les observations qui ont été déjà faites au sujet de l'avantage des fentes larges pour les becs papillons et des trous de fort diamètre pour les becs bougie, se retrouvent dans les becs à double courant d'air au sujet de l'influence du diamètre des trous. Voici d'abord un essai sur un bec de cuivre de 20 trous dont nous avons successivement augmenté le diamètre.

DÉPENSE de la lampe.	DIMENSIONS des trous.	DÉPENSE du bec en expérience.	PRESSION.	HAUTEUR de flamme.	OBSERVATIONS
gr 42	mm 0,6	lit 155	mm 5	"	
	0,7	142	3	"	
	0,9	130	1	68	Belle fl.
	1,1	135	0	90	File.

Dans ces expériences le bec était placé à une distance du photomètre égale à celle de la lampe, et pour chaque dimension de trous on égalait son pouvoir éclairant à celui de la Carcel. On voit par ce tableau que, pour une même intensité lumineuse, la dépense diminue avec le diamètre des trous, c'est-à-dire que le pouvoir éclairant augmente jusqu'au diamètre $0^{mm},9$. A partir de ce point, le bec file quand on agrandit les trous.

On remarque aussi dans ce tableau la vérification de la loi déjà observée sur les pressions : c'est que le pouvoir éclairant le plus fort coïncide avec les pressions faibles. Pour une trop grande section d'écoulement du gaz et pour une faible dépense, la pression étant nulle et par conséquent la vitesse d'écoulement très-faible, la flamme est molle et n'a pas de forme arrêtée. L'épaisseur de la veine gazeuse rendant le contact avec l'air moins grand, le bec fume.

Voulant déterminer avec une plus grande précision l'in-

fluence du diamètre des trous sur le pouvoir éclairant, nous avons fait construire un bec en cuivre entièrement identique au bec Bengel et monté comme lui. Nous avons fait varier les 30 trous de ce bec de dixième en dixième depuis $0^{mm},45$ jusqu'à $1^{mm},35$; le bec Bengel en cuivre et le bec Bengel type en porcelaine étant placés à égale distance du photomètre, on égalisait leurs intensités, et le rapport des dépenses donnait le rapport des pouvoirs éclairants.

DIAMÈTRE des trous.	DÉPENSES			DÉPENSES			OBSERVATIONS.
	Sans cône.			Avec cône.			
	Bengel dont on fait varier les trous.	Bengel type.	du bec d'essai pour 100 litres du type.	Bengel dont on fait varier les trous	Bengel type.	du bec d'essai pour 100 litres du type.	
mm 0,45	108	107	110	″	″	″	
id.	″	″	″	144	125	115	
0,6	99	98	101	″	″	″	
id.	″	″	″	117	117	100	
0,7	″	″	″	″	″	″	
id.	″	″	″	113	112	100	
0,85	100	99	101	″	″	″	
id.	″	″	″	113	117	96	Très-belle flam.
0,95	92	91	101	″	″	″	
id.	″	″	″	104	106	98	Belle flamme.
1,05	101	97	104	″	″	″	File.
id.	″	″	″	100	102	98	Belle flamme.
1,2	103	99	104	″	″	″	Impossible.
id.	″	″	″	111	113	98	Longue et molle.
1,35	″		″	″	″	″	
id	″	″	″	117	115	102	File.

Ces expériences prouvent, comme les précédentes :

1° Que le maximum de pouvoir éclairant correspond au diamètre de trous de $0^{mm},6$ à $0^{mm},8$, en satisfaisant aux conditions de régularité de la flamme. Pour des diamètres plus forts, la flamme devient fumeuse.

2° On peut employer des trous dont le diamètre peut aller jusqu'à 1 millimètre, à la condition de faire usage des cônes qui activent la combustion et donnent alors une fort belle flamme et un bon pouvoir éclairant. Mais dans ce cas-là il faut éviter les trop fortes dépenses, comme le prouve l'essai suivant, dans lequel une trop forte dépense a amené une diminution de pouvoir éclairant, à cause de l'insuffisance de l'air.

DIAMÈTRE des trous.	BENGEL dépense — Avec cône. de cuivre.	BENGEL dépense — Avec cône. type de porcelaine.	DÉPENSE du bec d'essai pour 100 litres du type.	OBSERVATIONS.
mm 1,05	121	121	100	Flamme molle
id.	100	102	98	Belle flamme.

Une fente pouvant être considérée comme formée par une série de trous très-rapprochés, on doit arriver par son étude à des résultats analogues à ceux que nous venons de mentionner. On donne ici un exemple des nombreux essais qui ont été faits, au moyen d'un bec (*fig.* 2, *Pl. IV*) composé d'un tronc de cône pouvant jouer au moyen d'une vis dans un cylindre qui l'entourait, de telle sorte qu'on pouvait ainsi rétrécir ou augmenter le diamètre de l'espace annulaire qui les séparait et par lequel arrivait le gaz.

On verra que les fentes larges présentent toujours le même avantage, mais que vers le diamètre 1 millimètre le pouvoir éclairant diminue et le bec commence à filer.

DIAMÈTRE des fentes.	DÉPENSES			OBSERVATIONS.
	du bec à fente.	du Bengel type.	pour 100 litres du type.	
mm 0,3	124	93	133	Bleue.
0,45	120	105	114	
0,6	107	93	114	Belle.
0,7	103	94	109	Belle.
1,2	109	92	117	File.
1,4	115	98	117	File.

Nombre des trous. — Bien qu'on n'ait pas fait d'expériences précises sur l'influence du nombre des trous, tout porte à croire que, toutes choses égales d'ailleurs, il y a avantage à les multiplier. En effet, le bec Bengel à 30 trous, construit à peu près dans les mêmes conditions que le Bengel à 20 trous, présente un avantage de plus de 25 pour 100 sur ce dernier au point de vue du pouvoir éclairant. Ce fait pourrait être admis à priori, puisque, à dépense égale, le gaz s'écoule d'autant moins vite que le nombre des trous de même diamètre est plus considérable. De plus, quand les trous sont très-éloignés les uns des autres, les veines gazeuses ne se confondent plus et il y a introduction d'air dans leur intervalle, ce qui tend à diminuer le pouvoir éclairant, comme nous le démontrerons plus tard.

Distribution de l'air. — On emploie dans ce but les cônes et les paniers. On a recherché dans le bec Bengel quelle influence le cône et le panier avaient sur le pouvoir éclairant.

On peut juger par le tableau suivant :

DISPOSITION DU BEC.	DÉPENSE POUR égaler la Carcel.	DIFFÉRENCES.		
	litres			
Bengel avec cône et panier...	112	3 p. 100		
» avec cône sans panier.	116		5 p. 100	5 p. 100
» sans cône avec panier.	106	3 p. 100		
» sans cône sans panier.	110			

1° Que, pour une même intensité, la présence du panier amenait une diminution de dépense de 3 pour 100;

2° Que le cône avait, il est vrai, pour résultat de rendre la flamme plus régulière, mais donnait lieu à une augmentation de dépense de 5 pour 100.

Hauteur du verre. — On a constaté par des expériences extrêmement nombreuses que le verre de 25 centimètres amenait une augmentation de dépense de 5 à 7 pour 100 en moyenne sur le bec brûlant avec un verre de 20 centimètres.

Voici un exemple de nos résultats.

DÉPENSE de la lampe.	DÉSIGNATION des appareils	DÉPENSE verre de 20 centimètres.	DÉPENSE verre de 25 centimètres.	DIFFÉRENCE pour 100.
42 gr	Bengel n° 2.	106	"	6
	»	"	113	
	Bengel n° 3.	108	"	8
	»	"	117	
	Bengel n° 4.	100	"	8
	»	"	109	
				moy. = 7.

Ces essais ont été faits pour la Commission sur dix becs Bengel à 30 trous, et le résultat de cent essais environ de ce genre a donné comme dépense du bec Bengel pour donner l'intensité d'une lampe Carcel :

Bengel avec verre de 25 centimètres...... 110 litres,
Bengel avec verre de 20 centimètres....... 105 litres.

Recherche de la dépense la plus avantageuse pour les becs à double courant d'air. — Pour faire cette détermination, on a fait varier la dépense d'un bec à double courant d'air de 70 à 120 litres et on a obtenu les résultats suivants :

BENGEL sans cône, verre de 20 c. — DÉPENSE.	BENGEL type le même — DÉPENSE.	INTENSITÉS.	DÉPENSE du bec d'essai pour 100 litres du type.	OBSERVATIONS.	
lit	lit		lit		
121	106	150	80	Flamme filante arrivant au bout du verre.	
118	103	140	81	id.	
112	103	130	86	Filant encore.	
				Haut. de fl. du bec d'essai.	Hauteur de fl. du type.
108	104	120	93	130^{mm}	80^{mm}
106	102	110	93		
105	106	100	100	80	80
95	102	90	103		
85	100	80	106	55	80
75	95	70	111		
69	92	50	150	40	80

Ces expériences prouvent que dans le bec à double cou-

rant d'air les fortes dépenses sont indéfiniment avantageuses, même en poussant la consommation du gaz jusqu'au point où la flamme dépasse le verre et se trouve tout à fait en dehors des conditions pratiques. On peut dire cependant que l'on peut employer le bec Bengel sans cône très-avantageusement avec une dépense de 110 litres environ, la flamme étant très-haute (12 à 15 centimètres).

Quantités d'air nécessaires à la combustion du gaz dans des conditions diverses.

Nous nous sommes servis de deux procédés de mesure. Le premier consiste dans l'emploi de l'appareil suivant (*fig.* 3, *Pl. IV*) :

Un bec en cuivre à couronne circulaire de 30 trous était placé dans une galerie fermée et munie de deux ouvertures destinées à amener l'air extérieur. Entre les deux branches de la fourche du bec était vissé un tube à renflement qui amenait l'air à l'intérieur de la flamme. L'air était fourni par deux gazomètres, et on mesurait la quantité qui en était consommée à l'extérieur et à l'intérieur de la flamme au moyen de deux compteurs placés sur le trajet des tubes de caoutchouc qui établissaient la communication entre le bec et les gazomètres.

Nos recherches ont d'abord porté sur la relation qui existe, dans un bec à double courant d'air, entre l'air extérieur et l'air intérieur. Il s'agissait de savoir quel était, entre ces deux quantités, le rapport qui coïncidait avec le maximum du pouvoir éclairant pour une même quantité de gaz. Pour établir ce rapport maximum, nous l'avons fait varier depuis 0,72 jusqu'à 10,50. Pour déterminer le pouvoir éclairant du bec dans les diverses conditions où il a été placé, nous l'avons comparé soit à la lampe Carcel, soit, de préférence, à un autre bec pris pour type (le

bec Bengel). Les deux becs étaient placés à égale distance du photomètre ; leurs intensités lumineuses étant égalisées, on comparait leurs dépenses.

Voici le tableau de cette première série d'expériences.

DÉPENSE du bec en expérience.	AIR CONSOMMÉ		TOTAL.	RAPPORT des deux quantités.	DÉPENSE du bec type.	OBSERVATIONS.
	extérieur.	intérieur.				
lit 113	lit 390	lit 540	lit 930	0,72	lit 95	Flamme vacillante.
106	450	290	740	1,55	103	Filant.
110	480	240	720	2,00	104	Id.
106	540	153	693	3,52	103	Meilleure.
107	570	125	695	4,55	106	Belle flam. conique
111	690	155	845	4,45	108	Belle fl. cylindrique
113	750	140	890	5,35	104	Vacillant.
110	840	135	975	6,22	99	Id.
108	900	138	1038	6,52	94	Id.
113	1260	120	1380	10,50	91	Id.

On peut voir dans ce tableau qu'on trouve un maximum de pouvoir éclairant pour une quantité d'environ 570 litres air extérieur et 125 air intérieur, et pour 107 litres de gaz. En augmentant un peu la quantité d'air dans le même rapport, la flamme devient plus belle, se raccourcit, prend une forme plus nette, moins allongée, sans que le pouvoir éclairant soit diminué d'une quantité notable.

On voit en outre que la quantité d'air totale qui correspond au maximum est égale à $6^{lit},5$ d'air par litre de gaz ; qu'en donnant $7^{lit},5$ d'air par litre de gaz on obtient une très-belle flamme ; que la combustion est incomplète dans les autres cas, malgré la grande quantité d'air totale donnée, à cause de la répartition vicieuse de l'air à l'extérieur et à l'intérieur, ce qui prouve combien cette répartition a de l'importance.

Ayant ainsi déterminé quel était, entre l'air qui arrive dans le centre et celui qui arrive dans la circonférence de la

flamme, le rapport qui donnait le maximum d'intensité lumineuse, nous avons tout d'abord observé le fait suivant : c'est qu'une même quantité de gaz brûlant dans un bec, on pouvait, en augmentant ou en diminuant la quantité d'air qu'il consomme, faire varier d'une quantité considérable son intensité. Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, un bec brûlant 100 litres à l'heure peut donner une intensité 100 quand on lui fournit 610 litres d'air, et dans les mêmes conditions il ne donnera qu'une intensité 50 si on lui fournit 730 litres de ce fluide. Nous avons voulu alors rechercher quelle influence pouvait avoir sur le pouvoir éclairant d'une même quantité de gaz la quantité d'air qu'elle consommait, ou plus précisément la quantité d'air qui correspondait aux diverses intensités qu'une même quantité de gaz pouvait produire.

Pour faciliter ces expériences fort longues, l'air extérieur était réglé à 500 litres dans tous les cas. On faisait varier seulement l'air intérieur. Comme il suffit d'un changement assez faible dans l'air intérieur pour changer l'intensité d'une flamme, le rapport entre l'air extérieur et l'air intérieur n'était jamais amené à différer de beaucoup de celui que nous avons indiqué comme le préférable.

La dépense de gaz étant maintenue constante, on mesurait les diverses intensités du bec en expérience par rapport à une lampe Carcel; les observations étaient ramenées par le calcul à une même dépense d'huile. Les chiffres que nous donnons ici représentent la moyenne d'un grand nombre d'expériences.

INTENSITÉS. Carcel = 100.	130	120	110	100	90	80	70	60
Consommation d'air pour 1lit de gaz brûlé.	5,6	6,7	6,6	6,7	6,9	7,4	7,5	8,1

Le tableau suivant, qui représente un seul de nos essais,

montrera plus clairement encore que l'intensité d'un bec à double courant d'air diminue avec la quantité de ce fluide qu'on lui fournit.

DÉPENSE de la lampe.	DÉPENSE du bec en expérience.	INTENSITÉ.	AIR CONSOMMÉ extérieur.	AIR CONSOMMÉ intérieur.	TOTAL.	AIR consommé pour 1 litre de gaz.
		100		194	694	lit 6,0
		90		201	701	6,1
40 gr.	114 lit.	80	500 lit.	233	733	6,4
		70		303	803	7,0
		50		326	826	7,1

En combinant tous ces résultats, on peut dire :

1° Qu'il est possible de faire varier l'intensité produite par une même quantité de gaz de 1 à 2,59 en faisant varier la quantité d'air qui la brûle de 1 à 1,47 ;

2° Que la quantité d'air extérieur étant constante = 500 litres et la quantité d'air intérieur variable, il arrive un moment où on ne peut plus diminuer l'air intérieur sans faire filer la flamme, ni l'augmenter sans la faire brûler bleu ;

3° Qu'entre les combustions incomplètes et les combustions exagérés on trouve une consommation d'air qui correspond à un pouvoir éclairant inférieur, il est vrai, au maximum, mais qui fournit une flamme dont la forme est plus arrêtée. C'est entre les quantités d'air $6^{\text{lit}},7$ et $6^{\text{lit}},6$ par litre de gaz que se trouvent ces conditions pour un bec qui brûle de 100 à 115 litres.

Le mode d'expérimentation qui nous a servi à obtenir ces résultats présente un assez grand degré d'exactitude, puisqu'il permet de se servir de compteurs à expériences qui sont construits avec plus de soin que les autres et qui donnent une erreur inférieure à 1 pour 100.

Le second procédé dont nous nous sommes servis pour

mesurer la quantité d'air brûlée par les becs consiste dans l'emploi d'un tube en tôle de 15 centimètres de large sur 80 centimètres de hauteur. A ce tube, fermé à la partie supérieure, était adapté dans cette même partie un tube en plomb qui se joignait à un condensateur de 20 litres de capacité, destiné à recueillir les produits de la combustion. A la suite du condensateur venait un compteur à gaz pour 10 becs qui mesurait l'air, lequel se rendait dans un gazomètre aspirateur. A l'extrémité inférieure du tube de tôle était brasée une platine de cuivre présentant une ouverture dans laquelle était mastiquée l'extrémité supérieure du verre. L'aspiration produite par le gazomètre, aspiration qui était réglée au moyen de robinets, déterminait dans le bec un courant d'air que l'on rendait plus ou moins rapide. On voit que par ce mode d'expérimentation on pouvait faire brûler tous les becs à verre employés dans les conditions habituelles de leur combustion. L'erreur provenant de l'imperfection du compteur employé n'allant pas au-dessus de 1 à 2 pour 100, on peut considérer comme exactes les mesures que nous allons donner, surtout si l'on observe que les expériences qui suivent ont surtout pour but de déterminer des rapports de nombres plutôt que des chiffres précis.

Voici d'abord un tableau de quelques-uns de nos résultats :

BEC DE cuivre 30 trous. Dépense.	DÉPENSE du Bengel type pour égaler l'intensité du bec de cuivre.	AIR consommé par le bec de cuivre.	DÉPENSE d'air pour 1 litre de gaz.	OBSERVATIONS.
litres 93	90	702	7,5	Flamme à la hauteur du verre, file par instant.
106	98	1134	10,6	Belle flamme.
103	90	1350	13,1	Flam. courte et bleue.

BEC Bengel avec cône. Dépense.	DÉPENSE du Bengel type pour l'egaler eu intensité.	AIR consommé par le Bengel soumis à l'essai.	DÉPENSE d'air pour 1 litre de gaz.	HAUTEUR de flamme du bec soumis a l'essai.	OBSERVATIONS.
lit 97	100	594	6,1	"	File régulièrement.
96	101	685	7,1	"	File par moments.
97	102	810	8,3	90mm	Belle flamme, même hauteur que celle du type.
96	91	1250	1,3	45	Flamme courte.
98	84	1450	14,7	"	Fl. courte et peu nourrie.

En lisant ces résultats, on observera tout d'abord que les quantités d'air correspondant au maximum de pouvoir éclairant sont supérieures à celles que nous avions déjà obtenues.

Ainsi, précédemment nous obtenions une belle flamme pour 7^{lit},5 d'air par litre de gaz; ici il en faut, pour obtenir le même résultat, 10^{lit},6 : différence 3^{lit},1. Cette inégalité peut être expliquée par les expériences suivantes, qui prouvent en outre combien il est difficile de déterminer d'une manière précise la quantité d'air qui correspond au maximum de pouvoir éclairant du gaz.

1° *La quantité d'air brûlée par un bec n'est pas proportionnelle à la dépense de ce bec.*

Les expériences qui suivent font voir que, le pouvoir éclairant restant sensiblement le même, un bec peut brûler deux fois plus de gaz en exigeant des quantités d'air dans le rapport de 1 à 1,7.

DÉPENSES		RAPPORT des pouvoirs éclairants,	AIR CONSOMMÉ.	DÉPENSE d'air pour 1 litre de gaz.	OBSERVATIONS.
Bengel en expérience avec cône.	Bengel de comparaison, cône				
lit 161	lit 168	1,04	lit 1080	lit 6,7	Flamme un peu longue.
130	137	1,05	920	7,0	Belle.
119	134	1,12	860	7,2	Id.
106	175	1,65	810	7,6	Id.
81	100	1,23	670	8,2	Id.
64	84	1,31	540	8,4	Id.

Autre essai.

DÉPENSE du bec de cuivre 30 trous.	INTENSITÉS par rapport à la Carcel.	AIR CONSOMMÉ.	AIR CONSOMMÉ par litre de gaz.	RAPPORT entre les intensités et les dépenses de gaz.
litres 90	100	litres 640	lit 6,4	11,1
80	90	610	7,7	11,2

Ces tableaux démontrent qu'à mesure que la dépense d'un bec augmente, la quantité d'air nécessaire à sa combustion devient relativement de moins en moins grande; par conséquent, si l'on fait des mesures de la quantité d'air brûlée par un bec en n'employant pas dans tous les cas rigoureusement la même quantité de gaz, on doit trouver des nombres sensiblement différents.

Ce fait se trouve ici prouvé de deux manières : dans le premier cas, on a laissé l'intensité lumineuse par rapport au type constante, et on a fait varier la dépense; dans le deuxième on a fait varier à la fois la dépense et l'intensité, mais en les maintenant dans le même rapport.

2° *Tous les becs ne demandent pas la même quantité d'air pour donner leur maximum de pouvoir éclairant.*

Il résulte de ce fait que la forme du bec influe sur la quantité d'air qu'exige 1 litre de gaz pour brûler dans ce bec en donnant le maximum d'intensité lumineuse.

On peut s'assurer de ce fait par les essais suivants, dans lesquels nous donnons la mesure des quantités d'air dépensées par quatre espèces de becs différents. Nous faisons précéder ce tableau de l'essai comparatif de ces becs brûlant à l'air libre.

	DÉPENSE.	OBSERVATIONS.	DÉPENSES	
			du Bengel type	du bec en exp. p. 100 lit. du type.
Bec en cuivre n° 1. 20 trous de diam. = 0mm,7.	lit 135	Belle flamme, hauteur 9 centim.	lit 129	104
Bec en cuivre n° 2. 20 trous de diam. = 0mm,4.	145	Fl. irrégulière dentelée peu nourrie. Hauteur 9 centimètres.	110 haut. 8 c	131
Bec Dumas, fente circulaire.	140	Belle flamme.	113	124

DÉPENSE DU BEC dont on mesure la consommation d'air	AIR brulé.	OBSERVATIONS.	DÉPENSE du Bengel type. Verre 25 c	AIR brûlé par litre de gaz.	DÉPENSE du bec d'essai p. 100 litres du type.
Bec à trous n° 1 110 lit.	lit 860	Belle flam., dentelée.	lit 116	lit 7,8	lit 94
Bec à trous n° 2 109 lit.	700	Belle fl., mais dentelée	109	6,4	100
Bec Dumas. 135 lit.	810	Très-belle fl. nourrie.	137	6,0	98
Bec Bengel, sans cône. 98 lit.	1080	Belle fl. filant légèr. Hauteur 80 millimètres.	Verre 20 c 109 haut 75^{mm}.	11,7	89

Le tableau précédent peut, en outre, au point de vue pratique, servir à démontrer qu'*un mauvais bec peut être rendu très-bon quand on règle son courant d'air*. En effet, le tableau d'essai à l'air libre démontre que les 3 becs employés ont un pouvoir éclairant différent entre eux et inférieur à celui du Bengel, tandis que dans le tableau qui suit on a obtenu une augmentation dans leur pouvoir éclairant par le simple fait de la diminution de la quantité d'air qui arrive dans le bec, et on a rendu ce pouvoir éclairant, dans un seul cas égal (pour le bec le plus désavantageux), dans tous les autres supérieur à celui du Bengel brûlant à l'air libre. On voit ainsi l'importance du rôle que joue le courant d'air dans la quantité de lumière qui est fournie par un bec à verre; et, sous ce rapport, on peut dire que la plus petite modification dans la construction peut amener de grandes différences dans la quantité d'air brûlée, et par conséquent dans le pouvoir éclairant. Ces faits ressortent évidemment du tableau précédent, mais on peut les démontrer d'une manière bien plus satisfaisante par l'expérience suivante, qui prouve que dans un même bec la

présence d'un cône rabattant l'air autour de la flamme ou son absence peut changer de beaucoup la quantité d'air nécessaire à la combustion. Ainsi un bec Bengel sans cône exige plus d'air pour la combustion la plus favorable du gaz qu'un bec Bengel avec cône.

DISPOSITION.	DÉPENSE de gaz au bec soumis à l'essai.	AIR que brûle ce bec	OBSERVATIONS.	BENGEL type sans cône. Verre 20 c	DÉPENSE d'air par litre de gaz.
Bengel sans cône.	lit 101	lit 840	Fl. un peu filante. Hauteur 89mm.	lit 108	lit 8,3
»	100	970	Belle flamme. Hauteur 76.	114 Haut. 76.	9,7
»	100	1010	Belle flamme. Hauteur 79.	109 Haut. 75.	10,1
Bengel avec cône.	105	630	Belle flamme.	119	6,0
»	109	900	Plus courte.	110	7,4

Nous avons démontré dans nos études sur les becs à verre que la présence du cône dans le Bengel tendait à diminuer le pouvoir éclairant de ce bec. Ce fait s'explique maintenant tout naturellement. On voit en effet qu'un bec avec cône demande moins d'air qu'un bec sans cône. Or, comme dans le Bengel brûlant à l'air libre la présence du cône ne saurait avoir pour résultat de diminuer la vitesse du courant d'air dans le verre, il en résulte que le gaz subit, quand on ajoute le cône, une combustion trop complète, ce qui diminue le pouvoir éclairant.

Nos expériences sur les becs à verre ont aussi démontré que ces becs sont avantageux pour les fortes dépenses jusqu'au moment où ils filent complétement, et sont désavantageux pour les dépenses faibles jusqu'au moment où ils brûlent bleu. Dans le premier cas, la quantité d'air est insuffisante, vu que, le courant d'air dans le verre restant à

peu près constant, la dépense de gaz est devenue supérieure à la dépense normale du bec.

On peut, en conservant cette dépense exagérée, rendre au gaz son pouvoir éclairant maximum et à la flamme ses meilleures conditions de forme en augmentant la rapidité du courant d'air dans le bec, comme le prouve l'essai suivant :

DÉPENSES		INTENSITÉ de ce bec.	BENGEL type avec cône et verre de 25 centim. Intensité 100.	AIR BRULÉ.	OBSERVATIONS.	DÉPENSE du bec de cuivre pour 100 litres du type et pour une intensité = 100.
du bec en cuivre dans l'appareil à mesurer l'air.	du bec en cuivre à l'air libre.					
"	lit 103	100	lit 105	"	Belle flamme.	98
lit. 100	"	110	105	650	Id.	86
"	145	100	123	"	File.	117
140	"	150	123	1000	Belle flamme.	75

Dans le cas où les dépenses du bec à verre sont faibles, on peut rendre au gaz son pouvoir éclairant en diminuant la quantité d'air qui brûle, ce que démontre le tableau qui suit :

DÉPENSE POUR UNE MÊME INTENSITÉ.		AIR CONSOMMÉ.	DÉPENSE du Bengel placé dans l'appareil pour 100 du type.
Bengel placé dans l'appareil à mesurer l'air.	Bengel à l'air libre pris pour type.		
litres 91	litres 100	litres 700	litres 91
76	81	600	93
52	63	480	82

On voit que l'on a pu, en diminuant la quantité d'air que brûlait l'un des Bengels, rendre son pouvoir éclairant de 10 et même de 18 pour 100 supérieur à celui d'un Bengel identique brûlant à l'air libre, bien que l'on ait fait descendre la dépense au-dessous de la moitié de la dépense normale.

Il résulte de ce qui précède, qu'il n'est pas possible de déterminer d'une manière précise la quantité d'air qu'il faut fournir à 1 litre de gaz brûlant dans un bec à verre pour qu'il donne le plus grand pouvoir éclairant, puisque cette quantité varie suivant la construction des becs et selon la dépense de gaz sur laquelle on opère.

Il semble alors que l'on pourrait déterminer avec plus de précision le rapport qui existe entre les quantités d'air extérieur et d'air intérieur qui donnent le maximum de pouvoir éclairant; mais ce rapport varie aussi avec la construction des becs. De plus, une modification légère en apparence dans la disposition d'un même bec peut faire varier de beaucoup ce rapport. Nous avons déjà démontré sur un bec de cuivre de 30 trous, brûlant sans cône, que le rapport entre les quantités d'air extérieur et d'air intérieur qui donnait le plus beau pouvoir éclairant, était compris entre 4 et 5. Quand on adapte à ce même bec un cône qui a pour effet de rabattre le courant d'air extérieur sur la flamme, la quantité d'air extérieur nécessaire à la combustion est de beaucoup diminuée, et par conséquent le quotient de la division du nombre qui représente l'air extérieur par celui qui représente l'air intérieur devient plus petit. Le rapport entre les deux quantités d'air est donc diminué quand on emploie le cône. C'est ce que démontre le tableau suivant, dans lequel ce rapport, correspondant au pouvoir éclairant maximum, se montre constant pour des quantités de gaz comprises de 80 à 90, de 90 à 100 et de 100 à 110 litres.

LITRES de gaz brulés en une heure par le bec de cuivre avec cône.	LITRES D'AIR CONSOMMÉS.				RAPPORT entre l'air extérieur et l'air intérieur.	OBSERVATIONS.	QUANTITÉ de gaz brulée par le Bengel type pour égaler l'intensité du bec de cuivre.
	Air extérieur.	Air intérieur.	Total.	Quantité d'air consommé par litre de gaz.			
lit	lit	lit		lit			
82	870	120	990	12,0	7,2		80
84	450	120	570	6,7	3,7	Belle fl. (maxim.)	84
90	700	130	830	9,2	5,3		90
92	560	140	700	7,6	4,0		90
90	515	145	660	7,3	3,5	Belle fl. (maxim.)	91
94	540	150	690	7,3	3,6	id.	95
101	970	130	1200	11,8	7,4		84
100	980	100	1080	10,8	9,8		85
100	685	155	840	8,4	4,4		88
101	748	92	840	8,3	8,1		93
100	675	105	780	7,8	6,4		93
100	485	125	610	6,1	3,9		99
100	460	150	610	6,1	3,0	Belle fl. (maxim.)	100
100	310	240	550	5,5	1,2		95
100	320	220	540	5,4	1,4		93
110	1040	110	1150	10,4	9,4		85
113	780	120	900	7,9	6,5		98
108	560	160	720	6,6	3,5	Belle fl. (maxim.)	102
106	407	163	570	5,3	2,4		92
112	360	240	600	5,3	1,5		85

Un des faits qui ressortent le plus évidemment de la série de nos recherches sur les becs papillons, c'est que les becs à fente mince sont bien moins avantageux que les becs à large fente. La moyenne de 40 essais exécutés à diverses époques dans l'espace de plus d'une année, en employant, par conséquent, du gaz de composition très-variée, nous donne, pour résultats moyens :

DÉSIGNATION DES BECS.	DÉPENSE.	INTENSITÉ en Carcel.	DÉPENSE pour une même intensité.
Bec de ville 2e série, fente $0^{mm},7$...	lit 123	100	lit 123
Bec de ville 2e série, fente $0^{mm},28$..	140	86	162
Bengel type sans cône, verre 20 cent.	105	100	105

Ce fait, bien que connu déjà, méritait une confirmation positive à cause de son importance pratique, mais nous avons voulu pousser plus loin nos recherches et nous rendre compte des causes de ce phénomène en nous appuyant sur la théorie de la combustion la plus généralement admise.

D'après Davy, un gaz qui brûle doit son pouvoir éclairant aux particules solides, incandescentes, qui sont répandues dans sa flamme, particules qui proviennent d'une décomposition intermédiaire et qui sont destinées à être brûlées subséquemment.

Quand la combustion est trop complète, c'est-à-dire quand le gaz brûle avec un excès d'air, les deux fluides se mélangent complétement et réagissent l'un sur l'autre pour donner lieu immédiatement aux produits gazeux de la combustion.

Quand la combustion est bien ménagée, les parties centrales de la flamme échappent à l'action directe de l'air; la haute température produite par les parties déjà brûlées décompose les carbures d'hydrogène; il se fait un dépôt de charbon, qui, porté au rouge blanc, fournit la lumière. Ce charbon, porté ensuite dans la portion de la flamme qui est en contact direct avec l'air, subit alors la même action de la part de ce fluide et se transforme ainsi par une seconde phase en produits gazeux peu éclairants.

Quand la combustion est incomplète, une certaine quantité de ces particules de charbon échappe à la combustion

secondaire qu'elles doivent subir, et se répand en fumée dans l'atmosphère, tandis que le reste de ces particules n'est pas porté à une température suffisante pour produire le maximum du pouvoir éclairant.

Cette théorie s'applique aux différents becs papillons. En effet :

Les becs à fente large présentent le gaz sous une grande épaisseur à l'action de l'air, de telle sorte que la partie centrale de la flamme soustraite à cette action peut fournir le carbone, source de lumière. La flamme présente une forme allongée (*fig.* 5, *Pl. IV*).

Dans le bec à fente mince et pour une même dépense de gaz, l'épaisseur de la veine en contact avec l'air étant plus faible, le mélange avec ce fluide est plus complet; de plus, la surface est plus considérable, et par conséquent le gaz est en rapport avec l'oxygène sur une plus grande étendue. Le gaz est donc très-rapidement brûlé, et c'est ce qui fait que la flamme est courte et peu éclairante (*fig.* 5, *Pl. IV*).

Mais ce n'est pas, à notre avis, la seule cause qui influe sur la différence d'intensité lumineuse que l'on observe entre une même quantité de gaz brûlant dans l'un et l'autre genre de becs.

Nous avons démontré que dans les becs à fente mince le gaz brûlait sous une pression relativement forte, et par conséquent s'écoulait avec une grande vitesse. Cette rapidité de l'écoulement du gaz a pour résultat l'entraînement d'une certaine quantité d'air qui se mélange à la flamme et diminue par une combustion trop complète son pouvoir éclairant.

Quand un bec à fente mince brûle dans des conditions forcées des quantités de gaz supérieures à sa dépense normale, son pouvoir éclairant s'affaiblit de plus en plus, en même temps que la pression s'élève. Ce pouvoir éclairant peut même devenir presque nul pour des pressions de 150 à 200 millimètres. Un bec à large fente porté à la dépense

exagérée de 500 litres brûle sous une pression assez voisine de celle sous laquelle ce gaz est consommé dans le bec à fente mince; alors son pouvoir éclairant est diminué de beaucoup et la base de la flamme est bleue.

Enfin tous les becs brûlant sous forte pression font entendre un sifflement résultant de petites explosions très-souvent répétées qui annoncent la présence de mélanges détonants à la base de la flamme.

On peut donner une preuve indirecte de ce fait en démontrant qu'un bec à large fente peut perdre ses propriétés éclairantes, quand on détermine à sa base un courant d'air ascendant. Pour cela, on place de chaque côté du bec allumé deux tubes communiquant avec un gazomètre plein d'air. On peut, en les disposant convenablement, fournir à la flamme un fort courant d'air sans changer sa forme. Voici le tableau de cet essai.

Bec large fente.

DÉPENSE du bec.	QUANTITÉ D'AIR fournie à la flamme	DÉPENSE du Bengel type pour égaler le bec à fente.	PRESSION.	DÉPENSE du bec d'essai pour 100 litres du type.
145	lit 0	114	2	127
153	360	111	3	137
153	540	104	3	147
202	780	109	4	185
200	1880	102	4	196

Essai du bec fente mince.

DÉPENSE du bec.	INTENSITÉ Bengel = 100.	BENGEL TYPE. Dépense.	PRESSION.	DÉPENSE pour 100 litres du type et pour une intensité 100.
lit 193	96	lit 102	mm 20	lit 197

On voit qu'on a pu diminuer ainsi le pouvoir éclairant du bec à large fente jusqu'à le rendre égal à celui du bec à fente mince. De plus, on s'aperçoit, en faisant cet essai, que pour une même dépense de gaz la flamme du bec à fente large diminue à mesure que le courant d'air devient plus fort.

Il était important, en outre, de rechercher quelle influence le mélange d'une proportion d'air dans le gaz pouvait avoir sur la diminution du pouvoir éclairant. Pour faire ces expériences, deux gazomètres d'essai étaient remplis l'un de gaz pur, l'autre de ce même gaz mélangé de 1, 2, 3, etc., pour 100 parties d'air. Ils alimentaient chacun un bec de 2e série, réglé à une consommation de 140 litres à l'heure, et on comparait le pouvoir éclairant des deux gaz en prenant pour unité celui du gaz pur. Voici le tableau de ces essais, où chaque chiffre représente la moyenne de 6 ou 8 résultats concordants.

GAZ ORDINAIRE.			GAZ MÉLANGÉ D'AIR.				
INTENSITÉ	DIMENSIONS DE FLAMME		QUANTITÉ d'air pour 100.	INTENSITÉ.	PERTE d'intensité.	DIMENSIONS DE FLAMME	
	Hauteur.	Largeur.				Hauteur.	Largeur.
	mm	mm				mm	mm
1,00	49	92	1	0,94	6	43	102
Id.	48	92	2	0,89	11	42	100
Id.	49	93	3	0,82	18	42	97
Id.	48	94	4	0,74	26	42	94
Id.	46	94	5	0,67	33	42	96
Id.	45	93	6 p. 100	0,56	44 p. 100	41	95
Id.	48	93	7	0,47	53	40	94
Id.	48	93	8	0,42	58	39	94
Id.	46	94	9	0,36	64	39	93
Id.	47	93	10	0,33	67	38	89
Id.	46	93	15	0,20	80	35	86
Id.	45	92	20	0,07	93	33	86
Id.	45	92	30	0,02	98	26	79
Id	"	"	40	0,01	99	21	60
Id.	"	"	45	0,00	100	18	47
Id.	"	"	50	0,00	100	12	24

On voit par ce tableau que l'introduction dans le gaz de l'éclairage de 6 à 7 pour 100 d'air suffit pour diminuer de moitié son pouvoir éclairant. Un mélange composé de 20 parties d'air et de 80 de gaz ne donne plus de lumière. On conçoit alors comment le mélange d'une minime quantité d'air au gaz dans une flamme est désavantageuse pour son pouvoir éclairant.

Nous donnons (*fig.* 12, *Pl. IV*) une courbe qui représente graphiquement nos résultats.

Conclusions.

On peut se servir de la lampe pour les essais photométriques, à la condition de rechercher pour celle que l'on doit employer et en suivant la méthode que nous avons indiquée,

la disposition de la mèche et du verre qui donne la dépense normale de 42 grammes.

L'emploi de la lampe est indispensable pour la mesure du pouvoir éclairant absolu du gaz et présente l'avantage, au point de vue pratique, de donner le rapport de la lumière produite par l'huile à celle fournie par le gaz.

Pour les becs à fente dits *papillons,* la largeur de fente $0^{mm},7$ est celle qui donne le maximum de pouvoir éclairant. La forme d'un bec restant la même, on peut lui faire produire, avec une même dépense de gaz, une quantité de lumière quatre fois plus grande en faisant croître la largeur de la fente de $0^{mm},1$ à $0^{mm},7$. Le diamètre du bouton a moins d'influence que la dimension de la fente. Il faut cependant, dans une certaine mesure, proportionner sa grosseur à la dépense que l'on veut employer.

Il y a pour chaque bec, considéré isolément, une certaine dépense qui donne le maximum d'effet utile. Cette dépense est comprise dans des limites assez étendues.

L'intensité lumineuse d'une flamme augmentant de 1 à 32, sa hauteur augmente de 1 à 1,6 et sa largeur de 1 à 1,8 : ce qui veut dire que la surface de la flamme reste *sensiblement* constante quel que soit le pouvoir éclairant du gaz employé. Pour un même gaz, les variations peu sensibles que subit la surface de la flamme dans un bec papillon tiennent surtout à l'augmentation de la largeur, puisque l'on peut faire varier la dépense d'un même bec du simple au double, sans que la hauteur de la flamme change : la largeur seule augmente dans le rapport du simple au double.

Il résulte de ces faits que, d'une manière générale, la hauteur de la flamme dans le bec papillon tend à être constante quelles que soient la dépense et la nature du gaz employé.

Les becs bougies sont des becs très-désavantageux, puisque dans les meilleures conditions ils ne donnent pas l'intensité

d'une Carcel à moins de 150 litres. L'influence du diamètre des trous est beaucoup moins sensible dans ces becs que dans les becs papillons.

Pour une dépense fixe de 35 litres donnant une flamme analogue à celle de la bougie stéarique, le diamètre 2 millimètres est le plus avantageux.

Le bec Manchester peut être considéré comme formé par deux becs bougies dont les deux flammes s'aplatissent l'une contre l'autre; le résultat de cette augmentation de surface de la flamme est un accroissement dans le pouvoir éclairant, qui peut s'élever à 50 pour 100.

Comme pour les becs bougies, le diamètre des trous a une grande influence sur le pouvoir éclairant; et quand on arrive à des diamètres supérieurs à 2 millimètres, la flamme devient fumeuse.

Les diamètres de trous les plus avantageux sont $1^{mm},5$ pour les dépenses comprises entre 100 et 150 litres; pour ces dépenses, le bec Manchester est inférieur comme effet utile aux becs papillons à fente large. Pour les dépenses de 200 litres, il faut employer le diamètre de $1^{mm},7$ à $2^{mm},8$. Dans ces conditions, le bec Manchester est comparable au bec à fente large.

Les causes qui influent sur le pouvoir éclairant des becs à double courant d'air sont plus complexes que pour les brûleurs dont nous venons de parler. Les plus importantes sont le diamètre et le nombre des trous, la hauteur de la cheminée et la direction du courant d'air.

Le diamètre des trous le plus avantageux pour un bec brûlant sans cône est de $0^{mm},6$ à $0^{mm},8$. Si on emploie le cône, il faut employer le diamètre de 1 millimètre à $1^{mm},5$.

Il y a avantage à augmenter autant que possible le nombre de trous.

L'épaisseur de fente du bec annulaire qui donne le maximum de pouvoir éclairant est comprise entre $0^{mm},6$ et $0^{mm},7$.

Le verre de 20 centimètres donne sur le verre de 25 un avantage de 5 à 7 pour 100.

Le cône peut produire une perte de lumière de 5 pour 100, mais il rend la flamme plus fixe.

L'augmentation de pouvoir éclairant avec l'accroissement de la dépense est remarquable surtout dans les becs à double courant d'air.

Une loi générale qui s'applique à toutes les espèces de brûleurs peut se résumer ainsi :

Le pouvoir éclairant le plus fort coïncide avec les pressions faibles.

Pour tous les becs et pour toutes les dépenses, le maximum de lumière correspond à 2 ou 3 millimètres de pression. La pression manométrique donnant la mesure de la vitesse d'écoulement du gaz, on peut dire que le gaz s'écoulant avec la même vitesse donne toujours le même pouvoir éclairant.

Il résulte de cette loi que, *quelle que soit la forme d'un bec, on peut, en le plaçant dans certaines conditions, obtenir une quantité de lumière constante en lui faisant brûler une même quantité de gaz.*

Avec tous les becs, les faibles dépenses sont désavantageuses. Pour les fortes dépenses, la quantité de lumière produite tend à être constante, même pour une consommation très-exagérée.

Il n'est donc pas possible d'établir à priori un rapport entre la quantité de lumière produite et la consommation du gaz.

Aussi toute distinction entre les becs reposant sur leur dépense relative telle que demi-bec, quart de bec, etc., est complétement fausse au point de vue du pouvoir éclairant.

On peut faire varier l'intensité de lumière produite par une même quantité de gaz de 1 à 2,6 en faisant varier la quantité d'air de 1 à 1,5. La quantité d'air brûlée par un bec n'est pas proportionnelle à la dépense. La dépense d'un bec augmentant, la quantité d'air nécessaire à sa combus-

tion, pour une même intensité relative, devient de moins en moins grande. Tous les becs ne demandent pas la même quantité d'air pour donner le maximum de pouvoir éclairant. Cette quantité peut varier de 6 litres à 12 litres pour 1 litre de gaz. La perte de pouvoir éclairant observée pour des dépenses trop faibles ou trop fortes d'un bec à courant d'air (flamme bleue, flamme fumeuse) peut être corrigée en diminuant ou en augmentant l'accès de l'air.

Le rapport entre la quantité d'air qui arrive à l'extérieur et celle qui arrive dans le centre de la flamme, et qui coïncide avec le maximum de pouvoir éclairant, est variable pour chaque forme de bec à verre.

La cause de l'infériorité relative des sections étroites d'écoulement du gaz au point de vue du pouvoir éclairant réside : 1° dans la plus grande surface de la flamme ; 2° dans la rapidité de l'écoulement du gaz qui entraîne le mélange avec lui d'une certaine quantité d'air.

Un mélange composé de 6 parties d'air et de 94 parties de gaz donne en brûlant une quantité de lumière moitié moindre que celle du gaz pur.

Pour 20 parties d'air et 80 parties de gaz, les propriétés éclairantes de ce fluide sont détruites.

Les expériences dont nous venons de parler ont été faites au moyen du photomètre de M. Foucault. Dans les essais qui avaient pour but la comparaison des becs et des diverses conditions de leur construction, sans tenir compte du pouvoir éclairant absolu du gaz employé, nous nous sommes servis d'un bec comme type. Ce bec était placé à une distance fixe, et on faisait varier la distance de celui sur lequel on opérait, au moyen d'une vis sans fin agissant sur un chariot qui supportait le porte-bec. Dans les recherches

qui ont eu pour but la détermination du pouvoir éclairant absolu du gaz, on a employé dans les premiers temps le même photomètre. Le bec et la lampe étaient placés à la même distance de l'écran. L'aiguille de la balance qui supportait la lampe était munie d'un secteur échancré en son milieu; au moment de l'équilibre, cette échancrure déterminait le départ d'un marteau qui, en frappant sur un timbre, avertissait l'opérateur lorsque la lampe avait dépensé une quantité d'huile fixée à l'avance au moyen d'un poids formant tare (42 grammes par exemple). La dépense du gaz était mesurée au moyen de compteurs; les compteurs avaient été vérifiés et ils ne différaient entre eux que de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ pour 100 au plus.

Les essais photométriques durant une heure environ et portant sur un poids d'huile considérable, notre balance, sensible à $\frac{1}{4}$ de gramme, donnait une approximation suffisante.

La Commission a fait construire pour la ville de Paris un appareil photométrique qui, tout en simplifiant ce genre d'expérience, permet d'arriver à un degré plus grand d'exactitude.

Nous donnons (*fig.* 13 et 14, *Pl. V*) le dessin de cet appareil, pour la construction duquel M. Deleuil nous a prêté le concours de son habileté bien connue.

Il se compose d'un châssis en fonte qui supporte à la fois le compteur, le bec et la balance. Des vis calantes permettent de mettre de niveau le châssis et la tablette dressée qui supporte le compteur. Au-dessus du compteur à gaz est placé l'appareil photométrique de M. Foucault, auquel on a ajouté une lunette qui dirige l'œil de l'observateur dans le sens de l'axe de l'appareil; deux petites plaques mobiles permettent de faire varier le champ de l'instrument.

Le bec (*fig.* 1, *Pl. IV*) et la lampe sont placés à demeure à une distance égale de l'écran et leurs deux flammes sont sur une même ligne horizontale.

Le compteur placé sur le devant de l'appareil, et à portée de la main de l'opérateur, est muni d'un robinet très-sensible qui permet de régler à chaque instant la dépense du bec. L'axe du compteur porte deux aiguilles, l'une fixe, l'autre mobile; un système de leviers permet de faire partager à un moment donné à cette dernière aiguille le mouvement de l'arbre de rotation, et détermine en même temps le départ d'un compteur à secondes.

Pour faire un essai, on commence par allumer le bec et on le laisse brûler quelque temps (nos expériences nous ont montré qu'un bec avant d'être échauffé fournit pour une même dépense un pouvoir éclairant inférieur de 5 pour 100 environ à celui qu'il donne quand il est chaud). On allume ensuite la lampe et on la règle à la dépense normale; au moment de l'essai, on la tare en ayant soin de placer un poids supplémentaire dans le plateau de la balance; on égalise ensuite les deux lumières. Le timbre de la balance photométrique avertit l'opérateur au moment où il y a équilibre; par un seul mouvement il met alors l'aiguille libre du compteur en rapport avec l'axe et il détermine le départ du compteur à secondes; plaçant ensuite un poids de 10 grammes du côté de la lampe, il est de nouveau averti par le timbre au moment où cette quantité d'huile est dépensée. Il arrête au moyen du levier l'aiguille du compteur à gaz et celle du compteur à secondes. Il possède alors tous les éléments qui lui permettent de comparer la dépense d'huile à celle du gaz.

Un gazomètre jaugeur adapté à l'appareil peut être mis en communication avec le compteur et servir à en vérifier l'exactitude. Ce gazomètre jaugeur ainsi que le compteur d'expérience ont été construits avec beaucoup de soin par M. Brunt.

Les expériences se font dans une chambre noire, dans laquelle une cloison met l'opérateur à l'abri de la lumière directe de la lampe et du bec. La température produite par

ces deux sources lumineuses étant considérable, il a été nécessaire de ventiler la pièce. On a utilisé pour cela la chaleur produite : dans ce but, on a placé une hotte au-dessus des deux appareils; cette hotte détermine un tirage très-puissant. Une ouverture placée à la partie inférieure de la pièce donne accès à l'air froid. L'expérience a prouvé que la distance de la partie inférieure de cette hotte au sommet du verre du bec Bengel doit être d'au moins $0^m,45$; au-dessous il y a perte du pouvoir éclairant pour le gaz; la lampe n'est pas influencée lors même qu'on rapproche beaucoup plus la hotte.

INSTRUCTION PRATIQUE DONNANT LA MARCHE A SUIVRE POUR LES EXPÉRIENCES RELATIVES A LA DÉTERMINATION JOURNALIÈRE DU POUVOIR ÉCLAIRANT ET DE LA BONNE ÉPURATION DU GAZ DE LA COMPAGNIE PARISIENNE (1).

VÉRIFICATION DU POUVOIR ÉCLAIRANT.

La flamme de la lampe Carcel prise pour type et celle du bec de gaz normal sont amenées et maintenues à une égale intensité sous le rapport du pouvoir éclairant. Quand la lampe a brûlé 10 grammes d'huile, le bec doit avoir brûlé 25 litres de gaz s'échappant sous la pression de 2 à 3 millimètres d'eau.

---

(1) Il a paru nécessaire de compléter les résultats énoncés dans le Mémoire qui précède en publiant ici l'instruction que MM. Dumas et Regnault ont formulée pour l'essai du gaz. Après avoir été adoptée par la ville de Paris qui en obtient les meilleurs résultats, elle l'est successivement par beaucoup d'autres grandes villes.

1° *Description des appareils.*

Lampe Carcel.

	mm
Diamètre extérieur du bec	23,5
Diamètre intérieur (ou courant d'air intérieur)	17,0
Diamètre du courant d'air extérieur	45,5
Hauteur totale du verre	290,0
Distance du coude à la base du verre	61,0
Diamètre extérieur au niveau du coude	47,0
Diamètre extérieur du verre pris au haut de la cheminée	34,0
Épaisseur moyenne du verre	2,0

Conditions de la mèche.

Mèche moyenne, dite mèche des phares. La tresse est composée de 75 brins. Le décimètre de longueur pèse $3^{gr},6$. Les mèches doivent être conservées dans un endroit sec, ou, si le local est humide, dans une boîte contenant de la chaux vive dans un double fond. Cette chaux sera renouvelée avant sa complète extinction.

Conditions de l'huile.

On emploiera l'huile de colza épurée.

Bec à gaz.

Le bec d'essai est un bec Bengel en porcelaine à 30 trous, avec panier et sans cône.

	mm
Hauteur totale du bec	80,0
Distance de la naissance de la galerie au sommet du bec	31,0
Hauteur de la partie cylindrique du bec	46,0
Diamètre extérieur du cylindre en porcelaine	22,5
Diamètre du courant d'air intérieur	9,0

	mm
Diamètre du cercle sur lequel sont percés les trous.	16,5
Diamètre moyen des trous..................	0,6
Hauteur du verre..........................	200,0
Épaisseur du verre........................	3,0
Diamètre extérieur du verre { en haut........	52,0
Diamètre extérieur du verre { en bas.........	49,0
Nombre de trous percés dans le panier.......	109
Diamètre des trous du panier..............	3mm,0

Les becs qui seront employés aux essais devront avoir été préalablement comparés aux becs types conservés sous scellés.

2° *Préparation de l'essai.*

L'essai comprend l'allumage et les mesures.

Allumage de la lampe.

Mettre une mèche neuve.

La couper à fleur du porte-mèche.

Remplir exactement la lampe d'huile jusqu'à la naissance de sa galerie.

Monter la lampe.

L'allumer en maintenant d'abord la mèche à 5 ou 6 millimètres de hauteur.

Placer le verre.

Pour régler la dépense, on élève la mèche à une hauteur de 10 millimètres et le verre de telle sorte que le coude soit à une hauteur de 7 millimètres au-dessus du niveau de la mèche.

Pour obtenir ces conditions, on fait affleurer la pointe inférieure du petit appareil qui est adapté au porte-mèche avec la mèche elle-même et la pointe supérieure avec un trait au diamant marqué sur le col du verre.

La lampe doit consommer 42 grammes d'huile à l'heure et il importe de la régler à ce chiffre ; quand la consomma-

tion descend au-dessous de 38 grammes ou qu'elle s'élève au-dessus de 46 grammes, l'essai est annulé.

Allumage du bec.

On allume le bec, en ayant soin de faire porter la partie inférieure du verre sur la base de la galerie.

On le laisse brûler, ainsi que la lampe, une demi-heure avant de commencer l'opération.

On mesure la pression sur le manomètre adopté au porte-bec. Elle doit être de 2 à 3 millimètres d'eau.

Mesures.

Tarer la lampe. Pour cela, la placer dans le cylindre fixé à un des plateaux de la balance et établir l'équilibre au moyen de grenailles de plomb.

Ajouter sur le plateau où se trouve la lampe un petit poids supplémentaire (A).

Etablir la communication du fléau de la balance avec le timbre.

S'assurer au moyen des mires que la flamme de la lampe et celle du bec sont à la même hauteur et à une même distance de l'écran.

Ramener au zéro l'aiguille mobile sur l'axe du compteur à gaz et celle du compteur à secondes.

3° *Essai.*

Se placer derrière la lunette.

Pour obtenir des lumières égales dans les deux moitiés de l'écran, on fait varier la dépense du gaz au moyen du robinet à vis placé sur le compteur. Il est commode, pour apprécier plus sûrement les intensités relatives des deux lumières, de se servir des petites lames mobiles au moyen d'une vis, qui servent à diminuer le champ de l'instrument,

Quand le marteau frappe sur le timbre, on fait partir l'aiguille du compteur en tirant à soi le levier qui met en mouvement les deux aiguilles.

Accrocher le poids B au plateau dans lequel se trouve la lampe.

Rétablir la communication du fléau avec le timbre.

Pendant tout le temps que dure l'essai, on doit observer dans la lunette si l'égalité des deux lumières se maintient. Au besoin on la rétablit; en réglant l'arrivée du gaz au moyen du robinet à vis.

Au moment où le marteau frappe de nouveau sur le timbre, on presse sur le levier pour arrêter les deux aiguilles.

4° *Résultat de l'essai. Calcul.*

Lire la dépense sur le cadran du compteur.

Lire la pression sur le manomètre adapté au porte-bec.

Exemple du calcul. — Le compteur marque $24^{\text{lit}},5$,
Comme le poids B pèse 10 grammes,
La dépense de gaz pour 42 grammes d'huile sera

$$2,45 \times 42 = 102^{\text{lit}},9.$$

Cet essai sera répété trois fois de demi-heure en demi-heure.

La lampe et le bec allumés au commencement de l'opération serviront, dans les mêmes conditions, pour le reste de l'expérience.

On prendra la moyenne des trois résultats.

La consommation normale de la lampe étant de 42 grammes d'huile à l'heure, pour brûler 10 grammes d'huile il faudra $14^{\text{m}}17^{\text{s}}$.

Ainsi le compteur à secondes permet de déterminer dans chaque expérience la consommation d'huile que la lampe fait par heure, et de reconnaître si l'on est dans les limites indiquées plus haut; par exemple, le compteur à secondes marque $15^{\text{m}}30^{\text{s}}$, soit 15,5. D'après la proportion suivante

on aura

$$10 : 15,5 :: x : 60,$$

$x = 38^{gr},7$, consommation d'huile de la lampe par heure.

5° *Vérification du compteur.*

Elle doit être faite tous les huit jours en présence d'un agent de la Compagnie.

Préparation de l'expérience.

Remplir d'eau le gazomètre.

Y introduire le gaz. Pour cela on ouvre le robinet qui donne accès au gaz et en même temps celui qui laisse écouler l'eau.

Recueillir dans un vase l'eau qui s'échappe et l'introduire dans le réservoir supérieur.

Le robinet étant plein de gaz, fermer le robinet inférieur.

On doit s'assurer alors qu'il n'y a pas de fuite dans l'ensemble des appareils. Pour cela on ferme le robinet du porte-bec; on ouvre le robinet qui met en communication le gazomètre et le compteur, ainsi que le robinet à vis. On fait couler un peu d'eau du réservoir dans le gazomètre jusqu'à ce que le manomètre marque une pression de $0^m,050$ d'eau. Si cette pression n'a pas varié au bout de cinq minutes, il n'y a pas de fuite dans l'appareil.

Expérience.

Ramener à zéro l'aiguille du compteur.

Ouvrir en plein le robinet du compteur et celui du porte-bec.

Faire écouler l'eau du réservoir dans le gazomètre au moyen du robinet disposé à cet effet.

On règle l'écoulement de l'eau au moyen de ce robinet, de telle sorte que la pression indiquée par le manomètre ne dépasse pas $0^m,003$.

Quand le niveau de l'eau dans le gazomètre se trouve au zéro de l'échelle, faire partir l'aiguille mobile du compteur.

Quand le niveau de l'eau arrive dans le gazomètre au degré 25, on arrête l'aiguille du compteur.

On lit la division marquée par cette aiguille : si ces deux nombres sont d'accord, le compteur est exact.

Dans le cas où le nombre de litres représenté par la marche du compteur et celui qui serait indiqué par le gazomètre ne seraient pas d'accord, on répétera l'expérience trois fois chaque jour pendant toute la semaine, et on prendra la moyenne.

Si la dépense du compteur, mesurée au gazomètre, présente des variations qui dépassent 1 pour 100, c'est-à-dire $0^{lit},25$ ou bien 2,5 divisions pour les 25 litres du compteur, celui-ci doit être mis en réparation et remplacé.

VÉRIFICATION DE LA BONNE ÉPURATION DU GAZ.

L'appareil consiste en un bec de porcelaine, semblable à celui qui est adopté pour la détermination du pouvoir éclairant. Il est monté sur un petit réservoir à gaz muni d'un manomètre à eau. Le bec traverse un plateau sur lequel on pose une cloche tubulée en verre. La tubulure communique avec un tube de plomb, qui déverse le gaz au dehors ou dans une cheminée.

1° *Préparation du papier d'épreuve.*

Plonger des feuilles de papier blanc, non collé, dans une dissolution d'acétate neutre de plomb dans l'eau distillée contenant 1 de sel pour 100 d'eau.

Sécher ces feuilles de papier à l'air, les couper en bandes de 1 centimètre de large sur 5 centimètres de long, et les conserver dans un flacon à l'émeri à large goulot.

2° *Essai.*

Suspendre une bande de papier ainsi préparée dans la cloche de l'appareil.

Ouvrir le robinet pour y faire arriver le gaz. Le manomètre doit indiquer une pression de 2 à 3 millimètres d'eau pendant la durée de l'expérience.

Laisser la bande de papier dans le courant de gaz pendant la durée de l'un des essais relatifs au pouvoir éclairant, c'est-à-dire pendant une demi-heure.

Retirer la bande.

Ecrire sur la bande le numéro du bureau et la date.

La bande de papier ne doit pas brunir par l'action du gaz.

Si elle n'est pas colorée, l'essayeur la renferme dans un flacon à l'émeri à large goulot, où il conserve toutes les bandes d'un même trimestre.

Si la bande de papier imprégnée d'acétate de plomb brunit ou noircit par son séjour dans la cloche, on réitère l'essai.

L'une des bandes, numérotée et datée, est conservée dans le flacon à l'émeri.

L'autre bande, également numérotée et datée et de plus revêtue de la signature de l'essayeur, est envoyée sous pli cacheté à M. le Directeur des Travaux publics de la ville de Paris.

Paris, le 12 décembre 1860.

V. Regnault,
Administrateur de la Manufacture impériale de Sèvres, Membre de l'Académie des Sciences.

J. Dumas,
Sénateur, Membre de l'Académie des Sciences, Président du Conseil municipal.

LETTRE DE M. GÉLIS A MM. LES RÉDACTEURS DES ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE, SUR LA NATURE DU CARAMEL.

Dans le *Mémoire sur la diffusion moléculaire appliquée à l'analyse* par M. Thomas Graham, dont la traduction a paru dans les *Annales* au mois de juin 1862 (t. LXV), M. Graham consacre quelques pages à l'étude du caramel (p. 190 et suivantes). Dans cette partie de son travail, il cite, en les confirmant, un certain nombre des résultats auxquels j'étais arrivé il y a quelques années dans l'étude chimique de cette substance. Un seul des faits signalés par M. Graham est donné par lui comme contraire à mes observations. Comme ce désaccord n'existe pas en réalité, je crois devoir rectifier l'inadvertance qui a pu le faire supposer, inadvertance d'autant plus fâcheuse pour moi, qu'elle se rencontre dans un travail destiné à fixer à un haut degré l'attention des savants.

On lit dans le Mémoire de M. Graham, page 190 :

« Le caramel soluble et le caramel insoluble ont la même composition, et offrent un nouvel exemple de la double forme des colloïdes. La proportion de carbone dans le caramel fluide n'est pas moindre de 54,59 pour 100. Ce corps se rapproche donc plus de la formule $C^{24} H^{13} O^{13}$ (qui comporte 55,17 pour 100 de carbone) que de toute autre formule dans laquelle on admette que l'oxygène et l'hydrogène existent dans la proportion nécessaire pour former de l'eau. L'analyse que Gélis a donnée de sa caraméline accuse pour cette substance une proportion de carbone qui ne dépasse pas 51,33 pour 100, et qui ne s'applique en rien au composé dont nous nous occupons. »

Or cette dernière assertion est inexacte et repose sur une

confusion. Le composé dont parle M. Graham est absolument identique par ses propriétés et sa composition avec la substance à laquelle j'ai donné le nom de *caraméline;* seulement M. Graham a attribué par erreur à la caraméline libre une analyse qui se rapporte à l'une des combinaisons barytiques de cette substance, décrites dans mon Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LII, p. 377, mais un peu plus loin (p. 381), j'indiquais plusieurs analyses de la caraméline à l'état de liberté dans lesquelles j'avais trouvé

Carbone................	55,06
	55,11

résultats identiques avec celui de M. Graham.

Je profite de cette occasion pour signaler en peu de mots deux résultats nouveaux que j'ai obtenus en poursuivant l'étude des produits caraméliques.

1° J'ai réussi à obtenir la caramélane à l'état incolore en opérant sur la glucose de fécule et en décolorant à l'aide du charbon animal *brut;* cette caramélane incolore, aussi bien que la caramélane colorée par quelques traces d'impuretés que j'avais obtenue auparavant, ne peut plus reformer le sucre.

2° J'ai remarqué que si l'on opère la préparation du caramel sans observer les précautions que j'ai indiquées, si, par exemple, le sucre a été chauffé à une température trop basse ou si l'application de la chaleur a été de peu de durée, la partie du caramel soluble dans l'alcool contient, en même temps que la caramélane, de fortes proportions de glucosane. Cette substance est également incolore et se distingue de la caramélane en ce que sous plusieurs influences, et notamment sous l'influence de l'eau et des acides étendus, elle régénère le sucre dont elle provient. Cette propriété sur laquelle j'ai insisté ail-

leurs (1) explique les résultats obtenus récemment en Allemagne par M. Pohl, à savoir, que certains caramels reprennent la saveur sucrée lorsqu'on les conserve pendant très-longtemps.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les peroxydes de potassium et de sodium; par M. H. Vernon Harcourt (2).

On sait que Gay-Lussac et Thenard ont tiré de leurs expériences sur les peroxydes de potassium et de sodium cette conclusion, que dans le premier de ces oxydes « le potassium est combiné avec deux et même trois fois autant d'oxygène qu'il n'en exige pour passer à l'état de potasse. » Ayant déterminé dans trois expériences le poids de l'oxyde formé par la combustion du métal dans l'oxygène, ils ont trouvé que ce poids, comparé à celui du potassium, conduit à la supposition que l'oxyde formé est un trioxyde. En ce qui concerne le peroxyde de sodium, ils établissent que le sodium peut absorber la moitié autant d'oxygène qu'il n'en exige pour passer à l'état de soude, et même davantage. Ces conclusions ont été confirmées d'une manière générale par sir H. Davy; mais les auteurs eux-mêmes de toutes ces recherches ne paraissent pas avoir considéré comme définitivement acquis à la science des résultats qui cependant, sous

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 234, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII, p. 1062.

(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XV, p. 276; octobre 1861.

l'autorité d'aussi grands noms, ont passé dans tous les Traités de Chimie.

Les faits décrits dans ce Mémoire et qui ont été observés dans le laboratoire d'Oxford, sous les yeux de M. Brodie, sont en contradiction avec les données qu'on vient de rappeler. L'oxyde formé par la combustion du potassium dans l'oxygène est un tétroxyde ; celui qui se forme par la combustion du sodium est un bioxyde.

La méthode employée dans ces recherches consiste d'abord à soumettre un poids connu de potassium ou de sodium à l'action du gaz oxygène, convenablement réglée. Pour cela il est nécessaire que le métal soit parfaitement pur et ait une surface aussi nette que possible, conditions nécessaires pour qu'on puisse en déterminer le poids avec exactitude et pour que l'action de l'oxygène ne soit pas gênée par une couche d'hydrate.

Le potassium et le sodium ont été purifiés, peu de temps avant qu'on en ait fait usage, par filtration à travers un linge. La disposition adoptée pour cette opération consiste en deux tubes concentriques, dont l'extérieur est un fort tube à essai de 15 centimètres de long, bouché à une de ses extrémités. Le tube intérieur, de même longueur, mais d'un tiers plus étroit, est fixé à l'aide d'un bouchon dans le premier, de telle sorte que son extrémité inférieure, qui est fermée par un linge fortement serré autour du bord légèrement redressé, n'arrive qu'à une distance de 4 centimètres du fond du tube extérieur. On remplit ce petit appareil à moitié de naphte, puis on introduit dans le tube intérieur le métal, on le fait fondre et on le fait passer à travers le linge à l'aide d'un bouchon qui entre à frottement dans le tube intérieur et qu'on a fixé à une baguette de verre. Le métal tombe en pluie au fond du tube extérieur. A l'aide d'une baguette de verre, on réunit les petites gouttelettes en globules plus gros. On peut ensuite réunir un certain nombre de ces globules, de ma-

nière à en former un cylindre. C'est sous cette dernière forme que le métal est introduit dans le ballon en verre dur où l'oxydation doit s'accomplir. Ce ballon est en communication d'un côté avec une série d'appareils propres à laver, à purifier et à dessécher les gaz qui sont amenés dans le ballon, et de l'autre avec un tube à deux boules renfermant de l'acide sulfurique qui sert à indiquer la marche de l'opération et aussi à dessécher l'air qui peut rentrer dans le ballon, par suite d'une absorption trop rapide du gaz oxygène. La première opération consiste à dessécher le ballon en le chauffant et en y faisant passer un courant d'air sec. On le laisse ensuite refroidir, on le pèse, puis on le remplit de gaz azote sec et on le pèse de nouveau. Il s'agit maintenant d'y introduire un poids connu de potassium pur. Pour cela, un des cylindres dont il a été question est rapidement enlevé du tube dans lequel il a été formé, plongé un instant dans du naphte pur, puis introduit rapidement dans un tube à travers lequel on fait passer par l'autre extrémité un courant d'azote sec; l'extrémité ouverte est ensuite bouchée à l'aide d'un bouchon qui livre passage à un tube effilé. Le tube est ensuite porté à une douce chaleur, et lorsque le métal est sec, on le fait glisser rapidement dans le ballon plein d'azote et on pèse celui-ci de nouveau après l'avoir bouché. On place ensuite le ballon dans un bain d'air et on le met en communication avec les appareils de dessiccation. On chauffe, et lorsque le métal est fondu, on fait arriver un courant d'air sec.

Les phénomènes que montre le potassium pendant son oxydation sont fort curieux. D'abord, dès que l'air commence à se mêler à l'azote dans le ballon, on voit la pellicule grise qui couvre le métal fondu prendre une couleur bleu foncé; la surface devient ensuite inégale et il arrive un moment où une seule étincelle apparaît à un point et où une fumée blanche d'oxyde s'élève dans le ballon. A ce moment l'absorption d'oxygène commence, et, si l'on fait arriver

l'air lentement, elle continue régulièrement sans que la quantité de peroxyde qui s'élève en nuage soit bien sensible. Au moment même où l'étincelle apparaît, la pellicule bleue devient blanche. Mais, immédiatement après, cette couche disparaît sous le métal fondu dont la surface commence maintenant à bourgeonner et à former de nombreuses excroissances qui possèdent l'aspect de l'argent mat et vont en s'élevant et se ramifiant. En même temps le potassium grimpe et s'étale sur la surface du verre. Au bout de deux à trois heures le tout devient solide, l'augmentation de volume a cessé et le miroir que formait le métal fondu contre la surface interne du verre a fait place à une poudre amorphe.

Quand on observe attentivement la marche de cette opération, on est conduit à penser qu'elle s'accomplit en deux phases. Il se forme d'abord un oxyde blanc qui paraît être un bioxyde, puis celui-ci disparaît, et lorsque l'absorption est complète la masse a pris la couleur jaune qui caractérise le peroxyde. Pour achever l'oxydation, on fait arriver un courant d'oxygène. Mais jusqu'au bout il convient de faire marcher l'opération lentement, et ce n'est qu'après un temps assez long qu'on peut la considérer comme terminée. Le produit est une poudre d'un jaune de chrome. Chauffé à 280°, ce corps s'agglutine; exposé à l'air, il absorbe rapidement l'humidité et dégage de l'oxygène. Avec l'eau il donne une forte effervescence. Il renferme 4 atomes d'oxygène et sa composition est exprimée par la formule K^2O^4 (1). Par l'action de l'eau le tétroxyde de potassium se dédouble en oxygène et en bioxyde

$$K^2O^4 = K^2O^2 + O^2.$$

La composition de ce corps a été déterminée non-seule-

(1) $H = 1$. $O = 16$. $C = 12$. $K = 39$.

ment par synthèse, mais encore par l'analyse. On a employé les méthodes suivantes :

1° Dosage du potassium; 2° détermination de l'oxygène qui se dégage par l'action de l'eau et du noir de platine; 3° par l'action de l'eau seule ; 4° détermination de l'oxygène restant sous la forme de bioxyde.

Cette dernière détermination a été faite avec une solution titrée et acide de permanganate de potasse qui est décolorée instantanément par le bioxyde de potassium, avec dégagement d'oxygène.

Les phénomènes d'oxydation du sodium ressemblent à certains égards à ceux qui viennent d'être décrits pour le potassium, mais ils sont moins frappants. Le peroxyde de sodium formé est d'un blanc pur. Comme les oxydes de zinc et d'étain, il jaunit lorsqu'on le chauffe, mais par le refroidissement il perd de nouveau cette teinte. Exposé à l'air, il tombe lentement en déliquescence, et au bout de quelque temps il se solidifie de nouveau sous forme de carbonate. Il produit un grand dégagement de chaleur lorsqu'on le mêle avec de l'eau. Il se dissout dans ce liquide. La solution concentrée est rapidement décomposée par l'ébullition avec dégagement d'oxygène. De là un faible dégagement de gaz lorsque le peroxyde de sodium est projeté dans l'eau et qu'il s'échauffe avec ce liquide.

La composition du peroxyde de sodium est exprimée par la formule Na^2O^2.

Lorsqu'on évapore à la température ordinaire, sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique, une solution de bioxyde de sodium, on obtient des cristaux tabulaires qui constituent un hydrate de bioxyde de sodium :

$$Na^2O^2 + 8H^2O.$$

Exposés dans une atmosphère sèche, au-dessus d'un vase

renfermant de l'acide sulfurique, ces cristaux perdent $6 H^2O$. Le résidu renferme, en conséquence, $Na^2O^2 + 2 H^2O$.

La solution de bioxyde de sodium acquiert une plus grande stabilité quand elle est acidulée. Lorsqu'on la neutralise exactement par des acides et qu'on évapore, on obtient des sels de soude ordinaires.

La solution de bioxyde de potassium ne donne pas de cristaux par l'évaporation.

Fortement chauffé dans une nacelle d'argent et dans un courant de gaz azote, le bioxyde de sodium ne s'est pas décomposé. A la température produite par un bec de gaz, la masse est entrée en fusion, a noirci, mais n'a pas dégagé d'oxygène. Pourtant l'argent a été fortement attaqué, et lorsqu'on a traité la masse par l'eau il s'est séparé de l'oxyde d'argent, lequel a été décomposé immédiatement et avec effervescence par l'excès de bioxyde. Ainsi le bioxyde de sodium a été réduit par l'argent à l'état de protoxyde :

$$Na^2O^2 + Ag^2 = Na^2O + Ag^2O.$$

Exposé à une chaleur modérée, le tétroxyde de potassium prend d'abord une couleur orangé foncé et fond ensuite en un liquide noir. Par le refroidissement, ce liquide se prend en une masse cristalline qui redevient jaune. A une température élevée, le tétroxyde de potassium fondu se décompose peu à peu en dégageant de l'oxygène. Le résidu devient gris et infusible, et la perte de poids correspond à la perte de 2 atomes d'oxygène. L'opération effectuée dans une nacelle en argent a donné lieu à la réaction suivante :

$$K^2O^4 + Ag^2 = K^2O + Ag^2O + O^2.$$

Lorsqu'on chauffe du soufre avec du tétroxyde de potassium, il se manifeste une violente déflagration. La réaction est plus modérée lorsqu'on fait passer du soufre en vapeur sur le peroxyde, dans une atmosphère d'azote. Il se forme, dans

cette expérience, du gaz sulfureux, du sulfate de potasse et du polysulfure. Le bioxyde de sodium éprouve de la part du soufre une décomposition analogue. L'iode dirigé en vapeur sur le bioxyde de sodium s'y combine avec dégagement d'oxygène, et il se forme une masse blanche fusible, homogène en apparence et qui paraît être formée d'un mélange d'iodure et d'iodate :

$$3Na^2O^2 + 3I^2 = 5NaI + NaIO^3 + 3O.$$

Le bioxyde de sodium absorbe l'oxyde de carbone à l'aide de la chaleur et il se forme du carbonate de soude selon l'équation

$$Na^2O^2 + CO = Na^2CO^3.$$

L'acide carbonique décompose à chaud le bioxyde de sodium et le tétroxyde de potassium, avec formation de carbonate et dégagement d'oxygène.

L'oxyde de carbone décompose le tétroxyde de potassium à une température peu supérieure à 100°. Il se forme du carbonate de potasse et il se dégage de l'oxygène dont le volume est peu supérieur à celui de l'oxyde de carbone :

$$K^2O^2, O^2 + CO = K^2CO^3 + O^2.$$

Le protoxyde d'azote attaque le bioxyde de sodium à la température où celui-ci commence à fondre. Il se forme du nitrite de soude et il se dégage de l'azote :

$$Na^2O^2 + 2Az^2O = 2AzO^2Na + Az^2.$$

Le protoxyde d'azote est sans action sur le tétroxyde de potassium. Le bioxyde d'azote est entièrement absorbé par le bioxyde de sodium à une température supérieure à 150°. Il se forme un liquide incolore, qui est du nitrite de potasse :

$$Na^2O^2 + Az^2O^2 = 2(AzO^2Na).$$

L'action du bioxyde d'azote sur le tétroxyde de potassium n'est pas aussi simple et donne lieu à la formation de l'acide hyponitrique et d'un mélange en proportions variables de nitrate et de nitrite de potasse.

Note sur l'oxydation et la désoxydation du peroxyde d'hydrogène ; par M. C. Brodie, professeur de chimie à l'Université d'Oxford (1).

Dans une communication antérieure, l'auteur a fait connaître la décomposition remarquable d'un certain nombre d'oxydes par le peroxyde d'hydrogène, réaction dont la décomposition éprouvée par l'oxyde d'argent peut être considérée comme le type. Il a exprimé l'opinion que cette décomposition offrait le caractère d'une réaction chimique normale ; que l'élément oxygène était formé et mis en liberté en vertu d'une loi moléculaire identique à celle qui régit la formation de substances composées, et que la décomposition mutuelle des deux oxydes était déterminée par la synthèse des particules d'oxygène se trouvant dans des conditions polaires opposées (2), selon l'équation

$$Ag^2O + H^2O^2 = Ag^2 + H^2O + O^2.$$

Après un intervalle de près de dix ans, cette explication et un certain nombre de faits qui viennent à l'appui, et qui avaient été indiqués dans le Mémoire en question, ont été reproduits comme des découvertes originales par M. Schœnbein (3).

La réaction dont il s'agit n'offre cependant pas le caractère de simplicité qui vient d'être indiqué, et la proportion d'oxygène qu'abandonne l'oxyde d'argent varie depuis O

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XI p. 442 ; septembre 1861.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 227.
(3) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série t. LV, p. 221.

jusqu'à la quantité qui est exprimée par l'équation précédente. Ces variations sont dues à l'influence de l'argent mis en liberté.

L'auteur a donc étudié ces cas remarquables de décomposition avec d'autres substances oxygénées où une telle influence perturbatrice n'existe pas.

Voici le résumé que M. Brodie donne lui-même de ces expériences et des conclusions qu'il en a tirées.

1. Lorsqu'une solution de permanganate de potasse est décomposée par le peroxyde d'hydrogène, cette décomposition s'accomplit en proportions atomiques invariables, selon l'équation suivante :

$$Mn^4O^7 + 5\,H^2O^2 = 2\,Mn^2O + 5\,H^2O + 5\,O^2.$$

2. Une solution alcaline de ferrocyanure de potassium est réduite par le peroxyde de barium en ferrocyanure avec dégagement de 2 atomes d'oxygène :

$$2\,K^3Fe^2Cy^6 + 2\,KHO + Ba^2O^2 = 2\,K^4Fe^2Cy^6 + 2\,BaHO + O^2.$$

3. Une solution alcaline d'hypochlorite de barium est réduite par le peroxyde de barium, selon l'équation

$$BaClO + Ba^2O^2 + H^2O = BaCl + 2\,BaHO + O^2.$$

Une réaction semblable s'accomplit avec une solution aqueuse de chlore et une solution acide de peroxyde de barium. L'action de l'iode peut être exprimée, comme l'auteur l'a déjà indiqué, par l'équation

$$I^2 + Ba^2O^2 = 2\,BaI + O^2.$$

4. La décomposition de l'acide chlorhydrique offre un intérêt spécial. Dans ce cas, deux réactions distinctes s'accomplissent : la première, en présence d'un excès d'acide

chromique :

$$2\,CrO^3 + 3\,H^2O^2 = Cr^4O^3 + 3\,H^2O + 3\,O^2;$$

la seconde, en présence d'un grand excès de peroxyde d'hydrogène et dans laquelle celui-ci perd exactement le double de la quantité d'oxygène que perd l'acide chromique lui-même :

$$2\,Cr^2O^3 + 6\,H^2O^2 = Cr^4O^3 + 6\,H^2O + O^9.$$

Entre ces deux limites le rapport entre la perte de l'oxygène du peroxyde d'hydrogène et la perte d'oxygène de l'acide chromique varie depuis 1 jusqu'à 2, suivant une loi définie et proportionnellement aux masses des substances employées.

Les peroxydes alcalins qui produisent ces effets particuliers de réduction se comportent dans d'autres circonstances comme de puissants oxydants. Ainsi, le ferrocyanure de potassium en solution acide est transformé par le peroxyde d'hydrogène en ferricyanure. L'hydrate manganeux est converti par le peroxyde de barium en peroxyde de manganèse. Une solution concentrée d'acide chlorhydrique dégage du chlore avec le peroxyde de barium.

L'auteur a examiné d'une manière spéciale cette dernière réaction, dans le but de déterminer les conditions dans lesquelles s'accomplissent les deux décompositions suivantes :

$$4\,HCl + Ba^2O^2 = 2\,BaCl + 2\,H^2O + Cl^2,$$
$$2\,HCl + Ba^2O^2 = 2\,BaCl + H^2O^2,$$

et il a trouvé que lorsqu'on fait bouillir une solution concentrée d'acide chlorhydrique avec du peroxyde de barium, il se dégage du chlore, tandis qu'il se dégage de l'oxygène dans le cas d'une solution étendue, et que, pour chaque degré intermédiaire de dilution, du chlore et de l'oxygène se dégagent ensemble.

On voit par ces réactions que les différences que l'on constate entre les peroxydes, en ce qui concerne l'action de l'acide chlorhydrique, ne sont pas fondamentales et que c'est à tort qu'on a voulu s'appuyer sur ces réactions pour établir que dans ces peroxydes l'oxygène est contenu tantôt à l'état positif, tantôt à l'état négatif. En fait, l'oxygène du peroxyde de barium est le même que l'oxyde du peroxyde de manganèse ou du peroxyde de plomb, car avec tous ces oxydes on peut produire les mêmes réactions.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LXV. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.



PLANCHES.

Pl. I et II. — Mémoire sur les courants thermo-électriques.

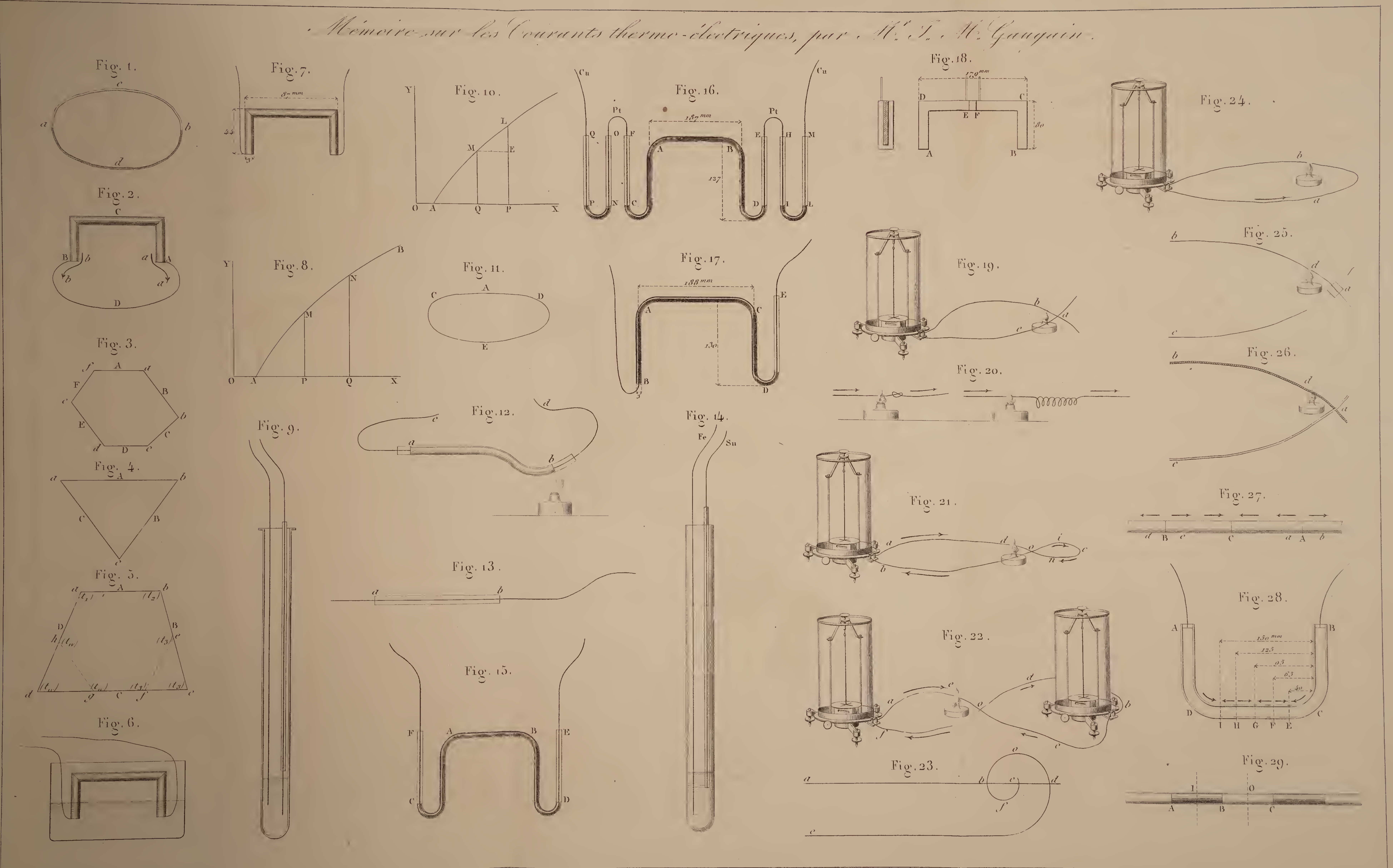
Pl. III. — Sur les lois de l'induction électrique dans les plaques épaisses.

Pl. IV et V. — Étude sur les divers becs employés pour l'éclairage au gaz et recherches des conditions les meilleures pour sa combustion.

FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTE-CINQUIÈME.

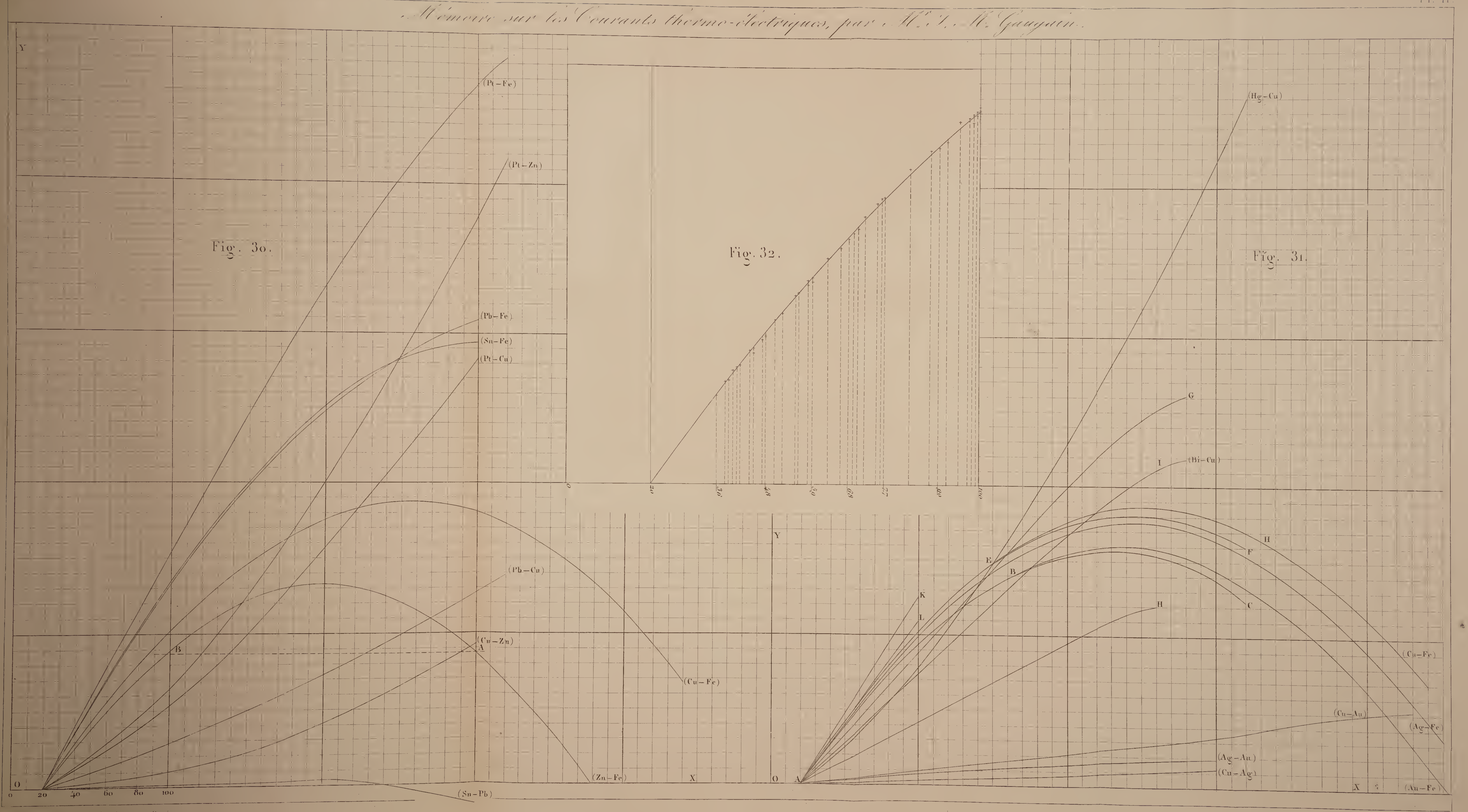
PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

Mémoire sur les Courants thermo-électriques, par M. J. M. Gaugain.

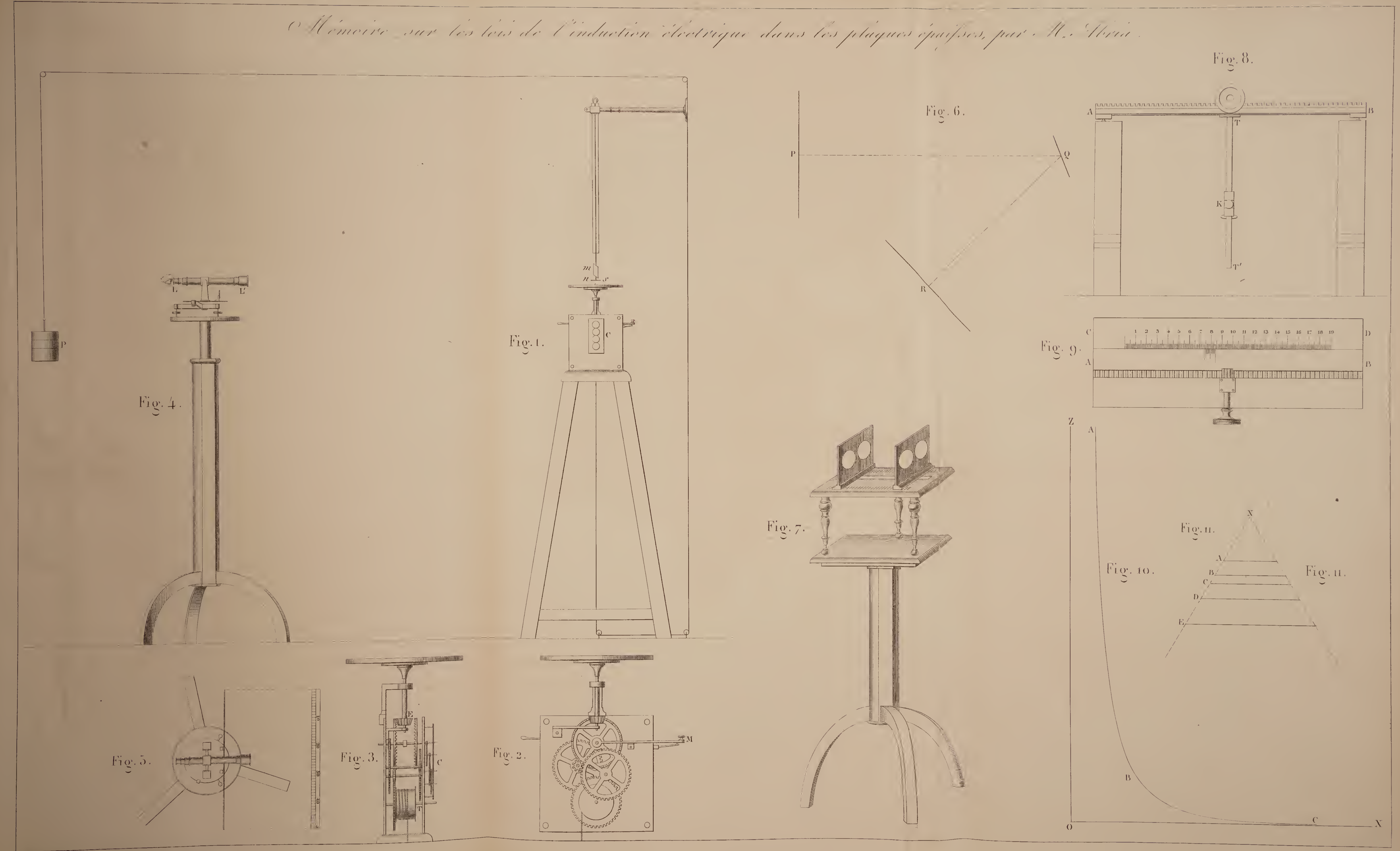


Imp. Legay, rue de la Bucherie, 1. Paris. Dulos sc.

Mémoire sur les Courants thermo-électriques, par M. J. M. Gaugain.



Mémoire sur les lois de l'induction électrique dans les plaques épaisses, par M. Abria.



N. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade, 15, à Paris.

Dulos sc.

Étude sur les divers becs employés pour l'éclairage au gaz et recherches des conditions les meilleures pour sa combustion ;
par MM. Paul Audouin et Paul Bérard.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10

Dimensions de la flamme.

Largeur

Type 69

Hauteur

32 m/m

0,00 0,06 0,24 0,31 0,46 0,56 0,67 0,80 0,94 1,10 1,15 1,47 1,57 1,76 1,95

Pouvoir éclairant du gaz la Carcel brûlant 42g = 1,00

Fig. 13

Fig. 14.

Fig. 9. 1ère Série de la Ville.

Intensité relative, le type = 100

Ancien bec de Ville

0 0m,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1m

Largeur des fentes.

Fig. 10. 2e Série de la Ville.

Intensité relative, le type = 100

Ancien bec de Ville

0 0m,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1m

Largeur des fentes.

Fig. 11. 3e Série de la Ville.

Intensité relative, le type = 100

Ancien bec de Ville

0 0m,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1m

Largeur des fentes.

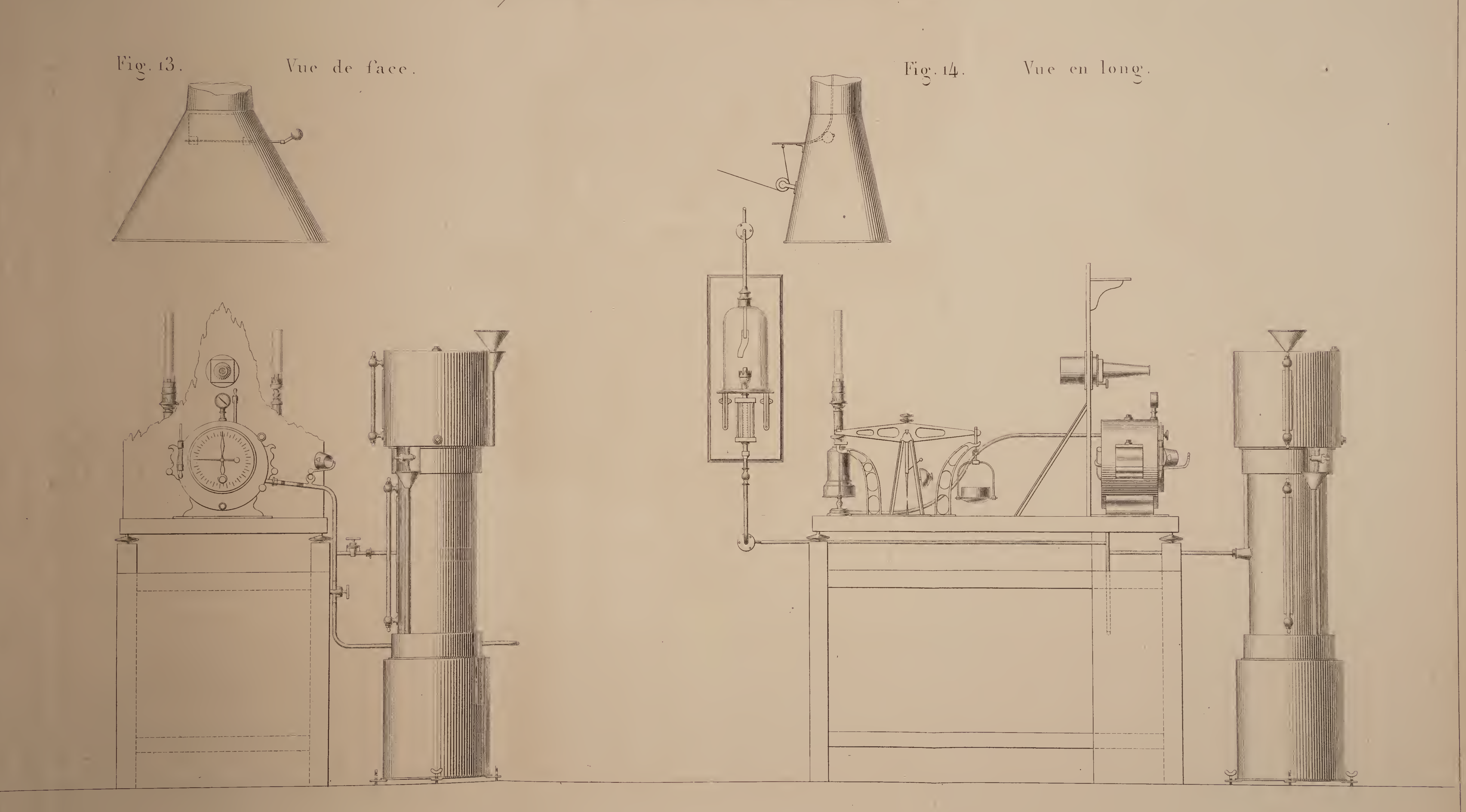
Fig. 12.

Intensité relative, gaz pur = 100.

0 5 7 10 13 20 30 40 50

Quantité d'air dans le mélange %

Étude sur les divers becs employés pour l'éclairage au gaz et recherches des conditions les meilleures pour sa combustion par MM. Paul Audouin et Paul Bérard.



Montrobert del. N. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade, 15, Paris. Dulos sc.

